高等学校教学参考书

固体物理实验方法

王华馥　吴自勤　主编

高等教育出版社

高等学校教学参考书

固体物理实验方法

王华馥　吴自勤　主编

高等教育出版社

内 容 简 介

本书系统地介绍了下列固体物理实验方法：试样制备的基本知识、X射线结构分析、电子显微术、固体表面实验方法、内耗与超声衰减、半导体电学测量、固体光谱、固体发光谱、磁共振、低温与超导实验、核物理实验方法、高压实验．在介绍上述实验方法的每章之后，都有经过精选的参考书目和参考文献供进一步阅读之用．书末附有一些供参考的研究生固体物理实验内容简介以及名词索引．

本书可作为固体物理、材料科学、晶体学、矿物学及其它有关专业研究生和高年级大学生学习固体物理实验方法的教学参考书．它也可作为上述专业的教师、科技工作者了解常用固体物理实验方法的原理和应用的参考书．

高等学校教学参考书

固体物理实验方法

王华馥　吴自勤　主编

*

高等教育出版社出版

新华书店北京发行所发行

北京印刷二厂印刷

*

开本 787×1092 1/16　印张 31.25　字数 710 000

1990年6月第1版　1990年6月第1次印刷

印数 00001—2 140

ISBN 7-04-000083-0/O·33

定价 7.00 元

出版者前言

为适应高等学校固体物理学及各分支学科课程教学的需要，高等学校理科物理学教材编审委员会固体物理编审小组和高等教育出版社组织编写了一套固体物理学科的教学参考书，其中包括固体物理学及其各分支学科的基础课程和实验课程用的教学参考书和一部《固体物理学大辞典》.这些书将由高等教育出版社陆续出版.

本书是这套书中的一本，由南开大学王华馥教授和中国科技大学吴自勤教授主编；由中国科技大学钱临照教授主审。

序

在固体物理学的发展中各种实验方法起着关键性的作用. 一个实验固体物理工作者除了应具有坚实的物理基础和分析能力外,必须有良好的实验能力和素养,必须经过严格的实验训练.教学实验是这种训练的一个环节. 1981 年,原教育部组织的固体物理专业研究生培养经验交流会拟定的硕士生培养方案建议"固体物理实验"为三门必修课之一. 1982 年底,高等学校理科教材编审委员会固体物理编审小组委托我们负责组织编写一本适合研究生用的固体物理实验方法的教学参考书. 我们就编写方针和内容征求了各高等学校同行的意见,并了解了各大学与固体物理有关的各专业的研究生专业实验的情况. 1984 年初,确定了编写者,邀集了部分编写者研究、确定了本书的编写方针、内容和体例. 在各编写人的努力下、1985 年夏基本完稿. 在审稿会上,各方面的专家肯定了本书的基本内容,也提出了一些修改意见,各章编写者又进行了一次修改.

本书是为固体物理专业研究生专业实验用的教学参考书,以大学本科物理专业毕业生水平为起点. 有些基本的测试方法(如一般的力、热、光、电和磁学方法)和通用技术(如真空技术、电子学和计算机等)不再列入. 在选材上考虑到既要符合我国研究生教学实验的实际情况,又要反映固体物理实验方法的现代水平. 本书也可供大学本科固体物理专业学生参考. 它对于教师和科技人员在需要了解某种实验方法时也是有用的.

本书是以介绍各种实验方法为主编写的,包括基本原理、实验装置、实验方法和应用等. 它不是通常的按课题的实验指导书,对于研究生不宜采用目前本科生教学实验的一些教学方法,应该是在教师指导下相对独立地完成实验,这样才有利于培养实验能力. 由于各校的专业性质不同,设备各异,实验课题内容也不可能一致,各校在安排实验时可另写简单的实验要求,书末作为附录例举了各校一些实验内容,可供参考.

本书选编了一些常用的、主要的实验方法,不求完备;固体物理实验方法繁多,也不可能完备. 一些目前国内尚不多的实验装置或大型设备没有列入.即使这样,研究生实际上也只能做其中为数不多的实验. 我们认为研究生实验应以培养独立工作能力和实验素养为主.

由于本书的性质和篇幅所限,不可能对某种方法进行详尽的介绍;那种详尽的介绍是专著的任务. 我们只能力求介绍出该法的主要内容,读者如果还想要了解更全面深入的的情况,可参考每章后所推荐的参考书,这些书目虽不是完备的,但已经过精心挑选,是国内易找到的有参考价值的著作.

本书各章节的编写者都是从事该方面研究的工作者,有较丰富的经验. 我们做为主编有学识面上的限制,错误不妥之处在所难免. 另外,由于本书是集体分工编写的,虽然我们力求在体例上统一,但在编写风格和内容详略选择等方面各章节也有差异. 希望读者在使用本书的过

程中提出意见.

在编辑本书的过程中,我们得到了多方面的支持,得到了固体物理教材编审小组组长谢希德教授的关怀. 中国科技大学钱临照教授亲自参加了审稿会的主审工作. 中国科学院北京物理研究所的何寿安、李国栋,北京大学的张国炳,中国科技大学的楼立人等同志参加了审稿工作. 各高等学校同行对本书的编写方针和内容提出了不少宝贵的意见. 我们向他们表示诚挚的谢意.

王华馥

吴自勤

1986年2月

目　录

引　言

王华馥　　吴自勤

固体物理学的基本任务在于从宏观上到微观上理解固体的各种物理性质，阐明其规律性，它是材料科学的基础之一．作为物理学的最主要的分支学科之一，象其它许多分支学科一样，固体物理学的发展需要实验和理论的密切配合．从粗略的统计来看，从事实验研究为主的人数和研究工作的数量约占固体物理领域的三分之二以上．当然，实验工作者也要有相当的理论素质，没有理论指导的实验有时相当于在暗中摸索；没有实验基础的理论常常是空中楼阁．

固体物理学研究的对象种类繁多，粗分起来有金属，无机半导体，无机绝缘体，非晶固体和有机固体等．至于其研究内容更是丰富多彩，例如晶体和非晶态固体的结构、晶格动力学，电子态及运动、各种元激发、杂质与缺陷、各种物理性质（力、热、声、光、电和磁学性质）及其耦合等，此外还有体性质和表面及界面性质等．

由于研究对象和内容的多样性，实验研究方法也多种多样，几乎动用了所有物理实验手段．固体物理实验研究的特点是以中轻型“武器”为主的多兵种作战．虽然利用巨型装置（如高通量中子反应堆、同步辐射加速器等）的研究在逐步发展，但大部分研究工作还是利用中小型设备进行的，其中有通用的仪器，也有比较复杂的装置．科学史上许多重要的发现是用比较简单的装置得到的．当然，在学科不同的发展阶段，“简单装置”具有不同的具体涵义．重要的是要有科学的洞察力，于细微处见端倪．

下面例举一些比较常用的实验方法，有的将在本书中进行介绍．当然这远不是详尽的，有些重要的方法可能没有提到，一些新的实验技术将会不断出现，原有的各种方法也在逐步扩展．

1. 结构分析

固体物理研究中首先要了解原子和分子的几何排列，因为它是决定材料各种物理性质的基本因素．结构分析的基本方法是利用电磁波和粒子束（X射线、电子和中子等）用衍射方法从衍射图样分析其结构．

确定原子在晶胞中位置的X射线晶体结构分析已成为晶体学中相对独立的分支学科．通用的X射线衍射的各种方法（§2.1）仍为经常采用的手段．电子衍射（§3.1）适用于薄试样或薄膜的结构分析．中子衍射（§2.9）由于需要中子反应堆作为中子源，只有在特定情况下采用，如分析轻原子的位置，晶胞中原子序数相近的原于的情况以及磁结构（电子自旋的排列）．分析固体表面结构则需用低能电子衍射（LEED，§4.1）

在研究非晶态结构时，除了传统的径向分布函数测定方法（§2.8）外，扩展X射线吸收谱精细结构（EXAFS，§2.7）是一种新方法，用它可以得到特定种类原子周围原子分布的信息．此方法的原理与上述衍射方法不同．

高分辨电子显微镜成象技术的发展使晶体结构的直接观测(晶格象)成为可能. 这是直接观测局域结构,而不是通常衍射方法得出的平均结构. 场离子显微镜是一种研究材料表面(试样为针尖状)的电子、原子结构的特殊方法.

2. 显微分析

显微分析是分析层次为宏观小微观大的固体形态,用它可以获得诸如晶粒形态、表面形态、相的分布、晶体缺陷和各种畴结构等方面的信息. 各种光学显微镜(透射、反射、偏光和干涉显微镜等)是简单易行的设备,适用于放大倍数(<1300 倍)和分辨率(500nm)不要求很高的情况. 透射电子显微镜(§3.1)的分辨率可达 0.2nm,适用于薄膜或薄样品. 用超高压电子显微镜可以研究稍厚的试样. 反射式的扫描电子显微镜(§3.2)可以研究块状试样的表面,试样容易制备,分辨率比透射式的低一些(5nm).

X 射线貌相术(§2.6)是观测晶格畸变和晶体缺陷的方法之一,利用X射线衍衬原理成象,已发展了许多种方法,大致可分为透射方式(如 Lang 法)和反射方式(如双晶法). 用同步辐射加速器的X射线可实时观测缺陷的动态过程.

3. 成分分析

固体材料研究中需要知道材料的化学成分或杂质成分,这一般属于分析化学的范围,其中仪器分析方法有X射线荧光分析、质谱分析、原子吸收光谱和发射光谱、中子活化分析等.

在材料研究中常用电子探针(§3.3)分析微小区域内各种元素 (H, He 和 Li 除外)的分布,类似的方法还有质子探针 (11.1.3). 俄歇电子能谱仪、光电子谱仪和二次离子质谱仪(§4.2, §4.3, §4.4)都能给出表面化学成分的信息.

4. 宏观物理性质测量

固体的各种物理性质一方面是可资利用的技术性能,另一方面提供了固体中原子和电子的微观状态和运动的信息,固体物理性质的特点是其多样性:表征力、热、声、光、电和磁学性质各有一些基本物理量,而两种以上性质的交叉(仅以电学性质为例就可举出常见的压电、热电、光电导、磁阻、霍尔效应等)就更多了;再考虑到不同条件下的情况(如静电场与交变场、强电场与弱电场、高温与低温下的电学性质)就更不胜枚举了. 要根据研究的对象和内容采用不同的实验仪器,基本上都是外加一"刺激"观察其响应. 一些物理性质的测量方法在本科教学实验中已出现过,尽管作为研究手段其装置将要复杂和准确得多,但原理是一样的,因此本书不再列入. 本书选编了声速和超声衰减的测量(§5.2),半导体的电学测量(§6.1, §6.2)和低温下固体物理性质测量(§10.2).

5. 能谱方法

在研究固体中原子和电子的状态及运动以及各种元激发时,常用而有效的方法是送进一种具有不同能量(频率)的电磁波(光子)或粒子,使它和固体发生相互作用,观测其频谱响应等,由此分析微观状态及运动. 电磁波可以是 γ 射线、X 射线、紫外及可见光、红外光、微波和射频电磁波;粒子有电子、正电子、质子、中子和各种离子等. 根据研究的对象和要获得的信息、有各种不同的方法,本书介绍了常用的几种.

属于光谱方法的有紫外及可见光谱（§7.1），红外光谱（§7.2），发光谱（第八章）；此外还有喇曼和布里渊光谱（§7.3，§7.4），它们和中子非弹性散射谱同属非弹性散射方法．有一类方法是研究特定原子周围局域环境及其有关效应的，其中有核磁共振谱（§9.1），电子顺磁共振谱（§9.2）和穆斯堡尔谱（§11.3），这些方法都射入电磁波（分别为微波、射频波和γ射线）．射入粒子的方法有正电子湮没技术（§11.2）和离子束分析（§11.1）；前者用于研究固体中的各种缺陷和电子结构等；后者有几种方法研究不同的效应．

表面科学的发展推出了各种研究表面态的方法，其中主要是电子谱，即射入光子或粒子，分析飞出的电子的动能和角分布等以获得表面电子能级等方面的信息．射入电子的有俄歇电子谱（§4.2），射入X射线或紫外光的统称为光电子谱．这类方法很多，都是在超高真空内进行测量，目前已有包括低能电子衍射在内的多功能联合装置，可以获得表面的多方面的信息．

从广义上讲，内耗和超声衰减（第五章）也是一种能谱方法，它用的是机械振动，研究的内容已从晶体缺陷扩展到相变、声子和电子的阻尼以及隧道效应等，研究的对象也从金属扩展到非金属、非晶态和高分子材料等．

6．极端条件方法

在各种极端条件（极低温、超高压和强磁场等）下固体将呈现出特异的性能．目前极低温已达到 $10^{-4}\sim10^{-5}$K，超高压达到 1Mbar，强磁场可到 $(0.5\sim1.0)\cdot10^{3}$T，这些装置是相当复杂的，超出了本书的范围．本书只介绍已成为常规的低温研究（第十章），包括低温的获得、物性和超导性能的测量以及超导磁体的使用等．第十二章介绍了高压的产生与测量和高压下的物性研究方法，其中金刚石对顶砧是一种获得高压的小型器件．

上面例举了一些固体物理实验方法，应该再说一次，这是很不全面的，还有许多重要的方法，特别是一些比较专门的研究方法没有提到．

第一章　试样制备的基本知识

王华馥　　周文社　　　　　　吴自勤
（南开大学物理系）　（中国科技大学基础物理中心）

进行固体物理实验首先要有试样，试样制备是至关重要的一步．固体物理长期研究的经验表明，对试样的纯度、成分、结构和缺陷等要严格控制，并要进行质量鉴定．由于试样的问题造成错误的实验结果的例子屡见不鲜．根据实验的目的和手段不同，固体试样种类繁多，千差万别，这里不能详述．本章只准备介绍主要试样类型（单晶、薄膜和非晶态试样）的一些基本知识，以期对试样制备有一个初步的了解．

§1.1　单晶生长

王华馥

固体物理实验多用单晶体．目前一些现代技术（如半导体、电子学和激光技术等）中用的单晶体的生长技术已比较成熟．实验用的晶体的尺寸一般都不大，数量也不多，但在纯度和完整性方面要充分注意．对晶体质量的要求，因实验目的而异．如测电导率、磁滞回线等结构敏感量时，晶体的纯度、均匀性和完整性是决定性的因素．而测弹性系数、压电常数和热膨胀等结构不敏感量时，则要求单晶体无裂纹、气泡和偏析等宏观缺陷即可．

根据生长单晶时原料的状态，单晶生长方法可分为：①熔融法，②溶液法，③气相法，④固相法．各种方法还有许多变种，其中以熔融法中的提拉法和溶液法中的低温水溶液法用得最多．采用哪种方法决定于材料的物理和化学性质、相图以及方法本身的特点．熔融法生长速度快，可生长大晶体，但不适用于冷却时发生固态相变的材料，此法还要求熔体和晶体具有相同的成分．溶液法生长速度慢，但方法简单、经济，此法要求有合适的溶剂．气相法是从挥发性成分合成要生长的晶体，生长速度慢，不能生长大块晶体，用于生长某些薄层单晶，纯度较高．固相法是早期生长金属单晶常用的方法，目前，只在特定的情况下采用．

晶体生长虽然已提出各种理论和模型，但由于过程的复杂性和方法上的多样性，具体运用单晶生长技术时多半还需要积累经验才能得到良好的晶体．关于晶体生长理论及各种方法的原理请参考专著，这里只对各种方法及其特点做概括性的介绍．

1.1.1　熔融法

1．提拉法

提拉法也称丘克拉斯基法，是将籽晶插入坩埚的熔体中，边旋转籽晶边向上提拉．旋转籽

晶是为了使熔体的组分和温度场均匀和控制晶体的外形. 由于半导体锗和硅单晶的大规模生产采用了提拉法,技术上不断完善,由熔体中提拉单晶成为最常用最成熟的单晶生长方法, 提拉法的示意图见图 1.1.1.

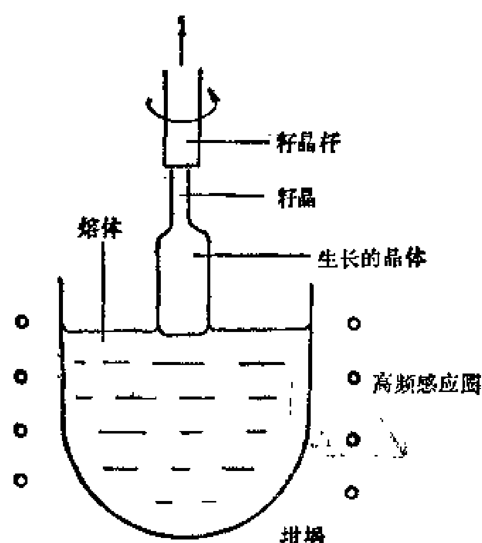


图 1.1.1 提拉法示意图

加热方法多用高频感应加热, 也可用电阻加热. 坩埚材料根据材料的熔点选用, 常用的有石英玻璃(最高使用温度为 1350°C), 铂(1600°C), 铱(2200°C)等. 采用石英坩埚高频加热时需套一高纯石墨筒. 坩埚的周围需用保温材料. 温度控制的精度约为 0.1～0.2°C. 提拉和旋转装置要有较高的机械稳定性, 微小的机械振动也会破坏晶体生长的完整性. 为了控制单晶的尺寸和质量, 要摸索恰当的生长条件, 主要是固液界面附近气体中和熔体中垂直和水平方向的温度梯度, 旋转速度(10～100 rpm)和提拉速度 (1～100mm/h). 温度场主要由调整坩埚周围及上方的保温装置来调节. 开始提拉时要调节温度(或提拉速度)使最初生长的晶体有一比籽晶直径小的细颈, 以避免籽晶中的缺陷延伸到生长的晶体中去. 单晶的直径要逐渐缓慢长大到所需的直径, 然后控制各种条件进行等直径生长.

如熔体不氧化、坩埚也不氧化时(如铂坩埚), 可在大气中提拉. 对于易氧化的熔体则须在惰性气体中提拉. 溶液的蒸气压较高时, 可在熔体表面覆盖一层与熔体不起作用的液体, 或在高压下提拉.

提拉法有许多优点, 晶体不与坩埚接触, 不受机械应力; 可以边观察边生长; 可用一定取向的籽晶选择生长方向; 能在较短的时间内得到较大的晶体, 且晶体质量较好. 目前许多技术上重要的晶体如硅、锗等半导体晶体, YAG 和红宝石等激光晶体, $LiNbO_3$、$LiTaO_3$ 和 $PbMoO_4$ 等光电子学晶体, 蓝宝石、GGG 等衬底晶体都是用提拉法大量生产的.

目前这种单晶炉已比较完善, 有的还采用各种技术自动控制晶体直径. 比较简单而实用的单晶炉采用了浮力法控制提拉速度. 近年来还发展了导模技术, 在熔体中插入能提拉特种形状(如片状)单晶的模具, 进行提拉.

有一种方法在装置上和提拉法类似, 但并不提拉晶体, 而是逐渐降低熔体温度生长晶体, 晶体长大后由熔体中提出. 此法称为泡生法或凯罗泡洛斯法, 不如提拉法用的多.

2. 坩埚中凝固法

这种方法的优点是装置简单, 操作简便; 缺点是在与坩埚壁接触的部位易产生畸变和多晶. 此法有许多变种, 这里介绍比较典型的布里奇曼法. 在垂直支撑的坩埚中熔化原料, 其周围的加热炉有一温度梯度, 使坩埚下降后在坩埚底部开始凝固, 形成单晶向上生长 (图 1.1.2 为示意图). 熔液蒸气压高时, 可在高压惰性气体中生长, 或用不活性的液体覆盖熔液表面, 也可用封闭

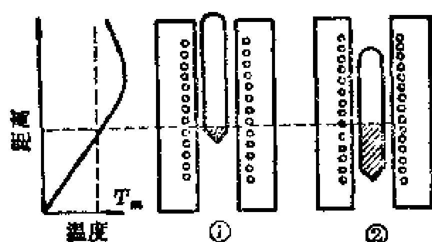


图 1.1.2　垂直布里奇曼法示意图

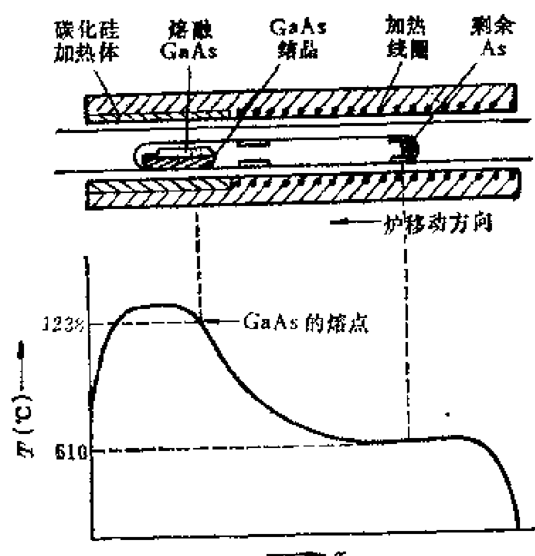


图 1.1.3　水平布里奇曼法示意图

的坩埚.

此法的特点是利用坩埚的形状生长单晶,坩埚底部做成锥形,以增加生出单一晶核的几率;或在锥形上再做一个细颈,使底部生成几个晶核,可能只有一个能通过细颈长出;有的在坩埚底部加一毛细管,插入籽晶,生长一定取向的晶体.用这种方法生长晶体,在晶体形状和尺寸上比较灵活.工业上用此法生长大块的光学晶体 CaF_2、LiF,闪烁晶体 NaI 和磁头用的 Mn-Zn铁氧体单晶等.

采用水平坩埚水平移动生长单晶的方法称为 Chalmer 法或水平布里奇曼法(图1.1.3).原理与上述相同,但因受坩埚的拘束力小,晶体的畸变小.用此法生长 GaAs 时,在透明石英管中进行.由于在熔点时砷的蒸气压较高,为了使熔液中的 Ga 和 As 为整化学比,需控制 As 的蒸气压.

3. 无坩埚法

当材料的熔点较高,找不到适用的坩埚,或坩埚与熔液反应时,常采用无坩埚法,主要有焰融法和浮区法.

(1) 焰熔法

焰熔法也称维尔纳叶法,一般用于生产红宝石、蓝宝石、铁氧体磁性材料等高温氧化物.装置如图1.1.4.原材料为粉末状,从氢氧焰倒立燃烧灯(2300°C)中落下,被加热成半熔融态,堆积到下方的籽晶上形成单晶.由于氧化物单晶的导热率小和热膨胀为各向异性的,容易产生热应力,不易得到高质量的单晶,所以此法在工业生产中常用,一般不适用于生长实验用单晶.

(2) 浮区法

浮区法示意图如图1.1.5.将多晶试样两端保持垂直,在其中一小段上高温加热熔化 形成熔融区,由一端到另一端移动高温加热装置,形成单晶.一般要用籽晶或用有细颈的多晶以形成单晶.常用的加热方法为高频加热和电阻丝加热,也有用电子束和 CO_2 激光加热的.

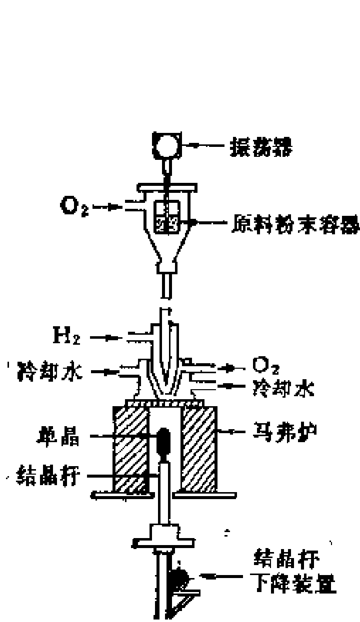


图 1.1.4 焰融法装置图

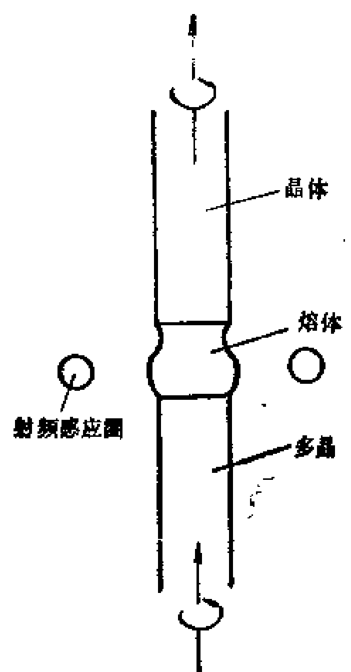


图 1.1.5 浮区法示意图

浮区法是利用熔融区的表面张力保持其形状的，可以不需要坩埚．最适于生长化学性质活泼、找不到合适坩埚的高熔点材料的单晶．其技术参量是表面张力、密度、温度梯度和生长速度等．由于杂质在固相和液相中的配分系数不同，浮区法还同时起到提纯的作用，适用于生长高纯晶体，如高纯无位错单晶硅．对于导热率大表面张力小的金属，则只能生长直径较小(5～10mm)的单晶．用此法还可以生长高质量的 $YFeO_3$、Fe_3O_4 等磁性材料单晶，$Sr_2Nb_2O_7$、$La_2Ti_2O_7$ 等单晶和 TiC、NbC、LaB_6 等超硬耐热单晶．此法不适于生长蒸气压高，或有挥发性组分的材料．

浮区法也有采用水平形式的，原理与垂直法相同．

1.1.2 溶液法

由溶液中生长单晶的方法可分为水溶液法和助熔剂法．其原理如图 1.1.6 所示．图中实线为液相线，虚线为过饱和曲线(低于此温度便普遍地开始结晶)．在此二曲线之间溶液处于过冷、过饱和的亚稳态，可以生长单晶．由 A 出发，逐渐降低溶液温度，沿 1 的途径到达 B，为降温法；由 A 出发，使溶液蒸发，沿 2 的途径到达 D 为蒸发法；由 C 出发，沿 3 的途径，使溶质由高温区输运到低温区 E，则为温差法．

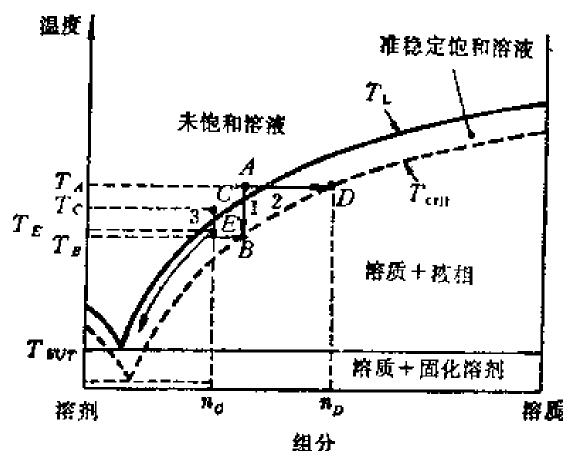


图 1.1.6 溶液法原理图

1．低温水溶液法

低温溶液法在设备上比较简单，容易生长大块、均匀，有较完整外形的晶体. 此法也是最常用的晶体生长方法，但生长周期较长，一般为数十天. 水是比较理想的溶剂，能溶解许多无机和有机盐类，应用最广泛. 其它的化学溶剂都各有缺点，一般情况下不采用. 由于温度不高，晶体生长易受环境温度变动的影响，因此要求严格控制温度，溶液的控温精度要达到 ±0.01°C 甚至 ±0.001°C. 水溶性晶体如 KDP 类晶体、TGS 和 $LiIO_3$ 晶体等都是用此法生长的.

降温法是最常用的方法，比较常用的装置如图 1.1.7. 将溶液加热到略高于饱和温度，逐渐降温. 此法的生长速率受限于溶质的密度对流和扩散，因此须进行搅拌. 籽晶置于旋转轴上的平台上，进行往返旋转搅拌. 溶液表面有时要加油膜以防止溶剂蒸发引起在溶液表面形成晶核. 生长速度与溶解度及其温度系数、已生成的晶体的表面积和溶液量有关，一般为 0.5～1 mm/日，相应的降温速度为 0.02°C/日(生长初期)及 0.1～0.2°C/日(生长末期).

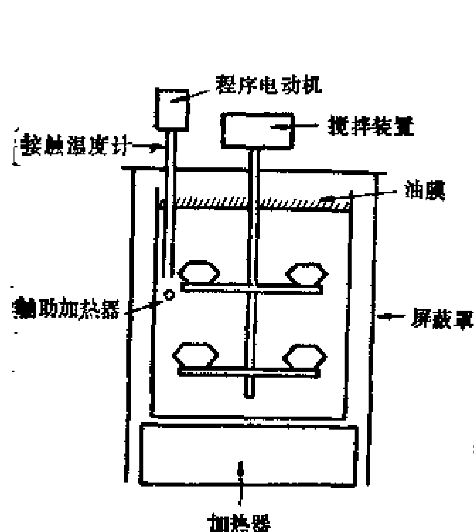


图 1.1.7　降温法示意图

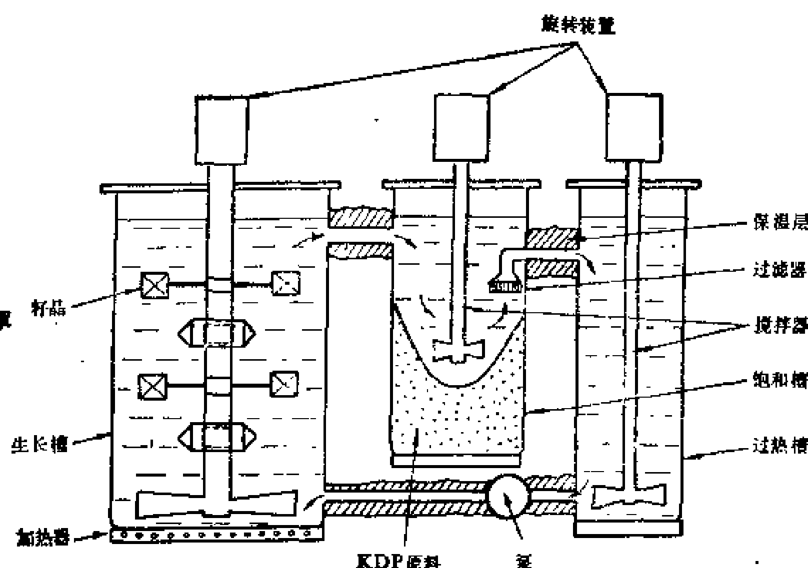


图 1.1.8　溶液循环流动法装置

有些材料的溶解度的温度系数很小或为负值(如 $Li_2SO_4 \cdot H_2O$)，不能采用降温法，可用蒸发法. 蒸发法是将溶剂不断蒸发，使溶液保持在过饱和状态，从而使晶体不断生长. 其装置与降温法相似，只是温度不变，而控制其蒸发量. 蒸发法是通过调节蒸发的冷凝水回流到溶液中的量来控制过饱和度的. 此法由于温度保持恒定，晶体的应力较小；但由于很难准确控制蒸发量，故不易生成大的单晶.

温差法是在有温度梯度的溶液中，将原料置于高温区(未饱和)，籽晶置于低温区(过饱和)，原料逐渐溶化，扩散到籽晶上进行生长. 构成温度梯度的方法有许多种，图 1.1.8 是称为溶液循环流动法的装置. 此装置有三个槽：生长槽、饱和槽和过热槽. 饱和槽的原料溶解后，在稍高的温度下饱和，经过热槽过热后用泵打到温度稍低的生长槽，进入过饱和状态，析出的溶质在籽晶上生长. 因消耗而变稀的溶液流回过热槽重新溶解原料，如此循环进行. 这种方法适用于生长大单晶.

2. 高温溶液法

它通常称为助溶剂法，将高熔点的物质用适当的氧化物或金属等助溶剂在高温下(但低于材料的熔点)溶解，形成溶液，经过缓冷析出单晶．此法在原理上与低温溶液法是相同的，但由于是高温操作，在装置和技术上完全不同．

高温溶液法适用于生长高熔点的、高蒸气压的或熔化前发生分解的材料的单晶，工业上用于生长 $BaTiO_3$、YIG、铁氧体等单晶．生长的晶体畸变小、均匀；但容易混进溶剂的离子，纯度较低；易掺入夹杂物，生长速率慢，生长条件不易控制．对熔剂有一些要求：如高熔解度，熔解度的温度系数要大，低粘滞度，低熔点，低蒸气压，不与溶质形成固溶体，不腐蚀坩埚，易于与晶体分离，高纯，无毒，价廉等．很难完全满足这些要求，一般只能满足其中一部分．根据经验，通常用的熔剂有：碱金属和碱土金属的卤化物或氧化物，碱金属碳酸盐，硼酸等．生长方法也分为缓冷法，蒸发法和高温温度梯度法．

缓冷法中最简单的是将生长物质和熔剂混合压实后置于加盖的坩埚中，在马弗炉中熔化后缓冷（图 1.1.9）．一般可得到数毫米大小的多个单晶．也可以与提拉法相结合，将籽晶浸入到熔液表面附近，旋转籽晶提拉生长。有的采取边旋转籽晶边缓冷的不提拉方法．

蒸发法也是将坩埚置于马弗炉中，在方法上与低温溶液蒸发法相同．在坩埚上有一尺寸适当的孔用以控制蒸发量，析出单晶．此法的缺点是容易在溶液表面成核，另外熔剂蒸气一般都有腐蚀性，不易处理．

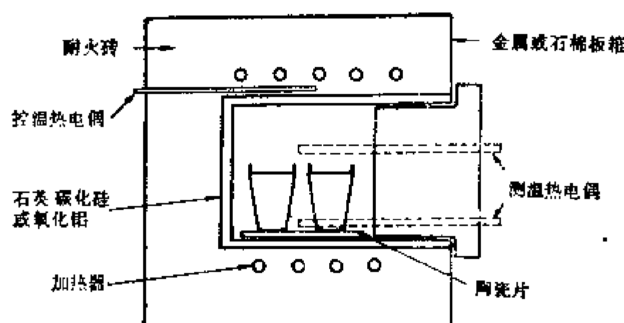


图 1.1.9　高温溶液缓冷法装置

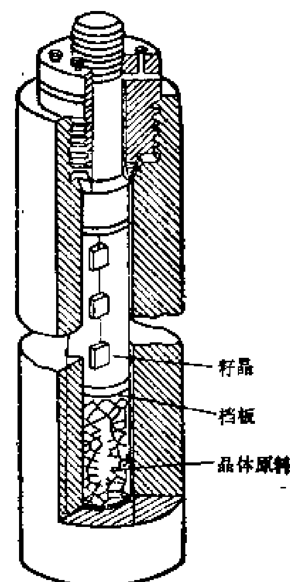


图 1.1.10　水热合成法装置

3．水热合成法

此法在原理上属于高温溶液温度梯度法，由于用的是水溶液，且在高温下生长，与上节的助熔剂法完全不同．水热合成法是在密闭的容器内，以水为溶剂在高温高压下进行生长，生长速率较慢．它可用于生长在常压下由于温度较低不形成水溶液的物质．工业上用此法生产水晶（水晶由于固态有 α-β 相变不能用熔融法生长）．水晶在常温常压下几乎不溶于水，在 400°C 时可溶于碱性溶液．工业上生产水晶用的装置如图 1.1.10．在压热器，即高压釜中灌满稀的碱性水

溶液，在上部吊下籽晶，底部放入原料水晶碎块．使上部温度低于下部温度，底部的饱和溶液通过对流输运到上部成为过饱和溶液，并在籽晶上不断生长．由于生长温度较低，时间很长，可以得到质量很好的水晶．除水晶外，用此法还生长过红宝石、蓝宝石、ZnO、CdO、PbO、PbS、V_2O_3、Fe_3O_4、$NiFe_2O_4$、YIG、$AlPO_4$ 等的单晶．

1.1.3 汽相生长法

汽相生长法分物理法和化学法，前者将单体的汽相输运到一定部位结晶，后者将几种成分的汽相输运到一定部位化合形成单晶．汽相生长的晶体不大，一般为片状，但可得到纯度较高的单晶．由于反应机制比较复杂，方法上有许多变种．

1．物理方法

物理方法分为真空镀膜法和升华法．真空镀膜法不易形成块状单晶．此法将在§1.3薄膜制备中讲述．

升华法是将置于高温区的原材料升华，扩散转移到低温区，生成同一成分的单晶体．为了得到良好的晶体，须恰当地调节扩散速度，通常要充 Ar 气或 N_2 气，采用开管方式或准封闭管方式；有些原料在升华温度易于氧化，则采用封闭管方式．

图 1.1.11 为用准封闭管方式生长 CdS 和 ZnS 等硫族化合物块状单晶的装置．中间放置原料 CdS 处的温度约 1000°C，两侧有生长单晶的石英衬底，温度约低 100°C，管内充 1 大气压的 Ar 气．

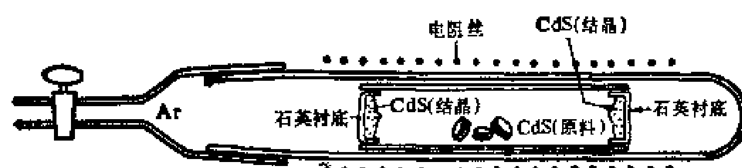


图 1.1.11 用升华法生长 CdS 单晶

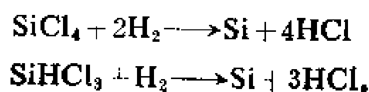
2．化学方法

化学法的生长方式很多，这里只介绍外延生长和化学汽相生长法的原理．

(1) 汽相外延生长

汽相外延生长是通过热化学反应在单晶衬底上由汽相生长单晶膜层，衬底晶体的结构和取向决定了生长层单晶的结构和取向．由于各种半导体硅元件和大规模集成电路的迅速发展，硅晶体的汽相外延生长技术日臻完善．采用这种生长技术是由于它能控制外延薄膜中的掺杂．这里以硅单晶汽相外延氢还原法生长为例进行说明．

硅外延生长的原料是硅的化合物．以硅烷($SiCl_4$)和三氯硅烷($SiHCl_3$)为例，其基本反应式为



$$SiCl_4 + 2H_2 \longrightarrow Si + 4HCl$$
$$SiHCl_3 + H_2 \longrightarrow Si + 3HCl,$$

但在实际的反应中还有各种复杂的中间产物．外延生长装置已有整套的设备，包括原料气体发生装置、反应室、加热用高频装置和控制装置．所用的气体包括①原料气体 $SiCl_4$、$SiHCl_3$、SiH_2Cl_2 和 S_2H_2 等，②掺杂气体 PH_3、B_2H_6 和 AsH_3 等，③H_2，对这些气体的纯度都有较高的要求．经过提纯过的 H_2 和 $SiCl_4$(或其它原料气体)混合后送入反应室．反应室有卧式和立式两种，卧式反应室(图 1.1.12)为石英管，硅片放在石墨托座上，石墨由射频感应圈加热，一般在1000°C以上．薄膜生长速率先随 $SiCl_4$ 含量增加而增大，到达一极大值后，再增加 $SiCl_4$ 则含量反而下降．卧式反应室可同时装大量的硅片，但膜厚的分布和电阻率分布的均匀性均有限度．立式装置中加热线圈在反应室内，硅片托为圆盘形，可以旋转．气体由圆盘中心送入，成放射形向外扩散．此装置中能装的硅片数少，但膜厚和电导率的均匀性都比卧式为好．

当需要有掺杂的外延层时，同时送入 H_2 和 PH_3(n 型掺杂)或 B_2H_6(p 型掺杂)的混合气体，掌握适当的流量以控制硅片的电阻率．

硅汽相外延生长除氢还原法外还有热裂化法，其反应式为



$$SiH_4 \longrightarrow Si - 2H_2,$$



$$SiH_2Cl_2 \longrightarrow Si + 2HCl,$$

在较低的温度下进行外延生长．生长装置与氢还原法基本相同．

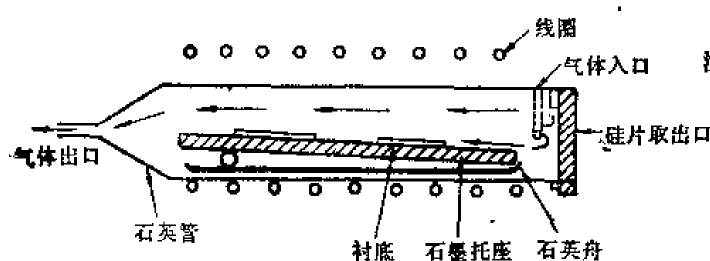


图 1.1.12　硅的汽相外延生长卧式反应炉

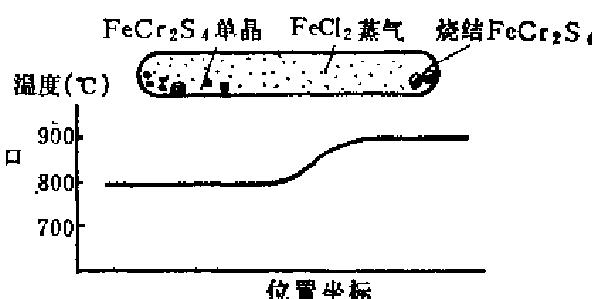


图 1.1.13　$FeCr_2S_4$ 的化学气相生长

(2) 化学汽相生长法

此法是用载体气体将多元化合物由高温区输运到低温区生长单晶．一般多用于生长研究用的单晶试样，如硫族化合物尖晶石系的各种磁性半导体单晶．以 $FeCr_2S_4$ 为例，将烧结的 $FeCr_2S_4$ 和 $FeCl_2$ 封入抽真空的石英管中(图 1.1.13)，将温度置于约 900°C处，则在另一端温度稍低处(800°C)生成 $FeCl_2S_4$ 单晶．其中间过程比较复杂，$FeCr_2S_4$ 的烧结体与载体物质通过化学反应而分解，形成的中间生成物由于温度梯度造成的浓度变化而向低温区扩散，再经过化学反应生成单晶．要掌握好温度条件和载体物质的量，否则或者不能形成单晶，或者生成另外一种物质的单晶．

1.1.4　固相生长法

1. 再结晶法

一般多用于生长金属单晶，典型的是应变退火法．将产生了 1～2%应变的多晶体在有温度

梯度的炉中缓慢通过，形变再结晶的温度约为熔点绝对温度的 0.4，由其一端逐渐生成单晶. 根据经验，多晶的晶粒尺寸相差不能太大，不然大晶粒将不发生变化. 此法中最初在一端形成的单晶起了籽晶的作用，决定了单晶的取向. 如果在晶粒间界有杂质，则容易形成许多晶核，不易生成单晶、早期生长金属单晶常用这种方法.

2. 同素异形变态法

有些材料如 Fe、Co、CuCl 等有同素异形相变，在高温由熔液生长的单晶在冷却过程中将发生相变，晶体结构的突然变化导致形成多晶的低温相. 如果在有温度梯度的炉中，在相变温度附近由高温到低温使晶体由一端缓慢进行相变，并缓慢冷却，则可以得到低温相的单晶体. 一般当相变温度接近于熔点时容易成功，如相差太大，温度太低，原子排列的重组不易进行，难以得到单晶.

§1.2 试样加工

王华馥 周文壮

进行某种固体物理实验用的试样一般都要进行加工处理，如测定晶体取向，切割，成形，表面研磨与抛光，加电极和引线，进行电场处理、磁场处理及热处理等. 由于试样的种类繁多，各种实验方法要求不同，没有一定的系统的方法，只能根据具体情况运用物理、化学知识和实验技巧，选择可行的办法. 这里只对主要方法进行概要的介绍.

1.2.1 晶体定向

1. 自然生长面法

如果晶体在外形上有自然生长面(如一些矿物、水溶生长的晶体等)，可以在晶体面角测角仪上转动晶体，测出晶面的反射光方向，测定其法线方向，根据晶体结构的数据和面角守恒原理，决定晶面的结晶学取向.

2. X 射线劳厄法

对于已知结构的对称性较高的晶体，如果定向精度要求不高(~1°)，可以用背反射劳厄法定向. 当连续谱 X 射线的细光束由一定方向射向晶体时，若连续谱中有满足布拉格公式 $2d\sin\theta=n\lambda$ 的波长 λ，则产生衍射，形成衍射斑. 此劳厄斑与晶面(面间距为 d)有一一对应关系，其原理图见图 1.2.1. 由底片上的劳厄斑做出其极射赤面投影，用乌氏网把某一明显的晶带的投影转到大圆上去. 如晶体为立方结构，则可与标准投影图比较，标注斑点的晶面指数，由此确定晶体取向. 对非立方晶体则比较复杂，需要根据晶体结构的数据计算晶面间夹角的数值.

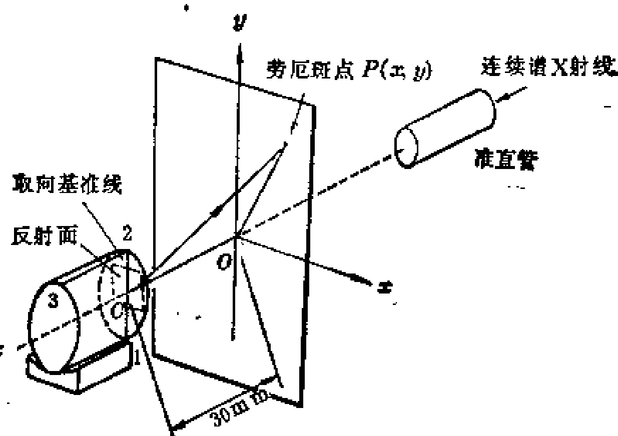


图 1.2.1 背反射劳厄法示意图

3. X 射线衍射仪法

此法精度较高(±30″),也比劳厄法快,但需事先对晶体取向已有大致上的了解. 取向完全未知的试样很难用此方法. 当特征谱 X 射线的波长 λ 满足布拉格公式 $2d\sin\theta=n\lambda$ 时将给出反射. 根据待定晶面的面间距算出布拉格角 θ,将计数器置于 2θ 的位置,转动试样,使晶面处于反射位置,读出晶体表面的法线的角度,即可求出待定晶面与晶体表面的夹角(详见第二章). 磨晶体的表面以减小此夹角,反复测量,直至晶体表面与待定晶面重合.

现在已有专门用于检查切割面与所要晶面的偏差角的装置——X 射线定向仪,其中有的还可以把晶体切割机上固定晶体的夹具直接安装在定向仪上,定向后可以在切割机上定向切割.

4. 晶体光学法

如果只确定透明晶体的光轴则可用此法. 一般是将晶体置于正交偏光器之间观测其透过光. 起偏器和检偏器可用尼科尔棱镜、格兰-汤姆逊棱镜或偏振片.

一种方法是用平行光(光源可用氦-氖激光器),如果单轴晶体的光轴与光束方向一致,则透过光强几乎为零,称为消光现象,此时如果绕光轴转动晶体则仍然消光.

另一种方法是锥光图法,用偏光显微镜,将通过起偏器的线偏振光经过会聚入射到晶体上,在目镜与检偏器之间插入一贝特兰透镜,则可观测到干涉图形,称为锥光图. 当单轴晶体的光轴与锥光轴一致时,用单色光源将呈现出明暗交替的同心环,自然光照射则为彩色圆环. 两种情况下,都会出现一个十字暗区. 若转动试样台时十字的中心不转动,则说明晶体光轴与晶体端面(与试样台面平行)垂直. 这种方法也可以不用偏光显微镜,而用一毛玻璃产生散射光,并将锥光图投影到一屏上进行观测.

5. 光象法

如用适当的侵蚀剂侵蚀金属或半导体的表面,则可以得到侵蚀象,其图形因表面的晶体学取向而异. 由侵蚀面反射的光在屏上呈现的图形也因表面取向而异. 利用这种现象的方法称为光象法.

实际装置比较简单,在一平行光光源前贴一屏,屏中心有一针孔,通过小孔的光投射到放置在测角头上的晶体的侵蚀表面,在屏上观察反射的图形(光象). 旋转测角头使光象的对称中心与针孔重合. 根据光象的特征即可确定与光束垂直的晶面的指数.

1.2.2 试样的切割、研磨和抛光

1. 试样的切割

解理面法:有些晶体有明显的特定的解理面,可用单面刀片沿此面用小木槌轻敲,即沿此面裂开. 仔细观察,解理面上可能会有小的台阶,这与晶体中的缺陷(如位错)等有关. 在进行表面物理研究时,为了防止沾污解理须在高真空中进行.

磨切法:用硬度很高的磨料通过研磨过程切割试样. 金刚石圆片切片机是切割晶体最常用的装置. 在金属圆片周边镶有金刚石粉末,具有很高的研磨能力. 试样固定在夹具上送进,圆锯片高速旋转切割试样. 为了减少切割损耗,一般要用很薄的锯片,此时采用内圆切割方式. 圆锯片中心为一个大圆孔,金刚石磨料镶嵌在内圆边缘,外圆固定在切片机旋转圆盆的边缘,用圆锯

片内圆进行切割，切割过程中锯片不易弯曲，切割精度较高，可以切割成很薄(0.5mm)的晶片．由于切割速度较快，易于发热，需用冷却液冷却试样．用这种方法可以切割硬度低于金刚石的任何材料．用特制的固定晶体的夹具，能先在X射线定向仪上定向，再装到切割机上定向切割．

另一种磨切法是线锯，用滑轮使钢丝进行直线运动，同时将含有磨料的悬浮液注入到锯缝内进行切割．这种方法的切割速度较慢．

化学侵蚀切割：有些材料受酸的腐蚀，可用化学浸蚀法．此法类似于上述金属线锯，用耐酸的金属线或塑料线进行直线运动，塑料线进到试样前通过一盛有酸的容器．这种方法的切割速率也较慢．

属于这一类的还有湿丝法，适用于切割水溶性晶体(如KDP类晶体)，但切割精度不高．可以做一个不打结的丝环或用比较长的线轴，在丝上滴水往复使用．

其它方法：对于金属还有几种切割方法．最一般的是砂轮片切割机．此外还有电火花切割，利用电极和加工工件之间的火花放电进行切割．另一种方法是电解加工，在旋转的不锈钢圆片(负极)上沾有电解液，试样为正极，通过电解试样进行切割．

2. 试样的研磨与抛光

试样切割后表面还比较粗糙，有些实验要求进一步加工．研磨是将试样表面用磨料使之平滑化的过程．抛光是用抛光剂使试样表面进一步平滑和光亮化的过程．

磨料为硬度很高的晶粒．磨料的粒度(尺寸)以M10等符号表示．M后面的数字表示颗粒尺寸大约是多少个μm．另外还以目(筛网中每英寸长的网目数)表示，如：200目等，最粗的为10目，最细的有2000目，中间分五档，每档又有几个等级．最常用的磨料为碳化硅(金刚砂)、氧化铝(铝氧粉)；还有较硬的碳化硼和金刚石，因价高，只用于超硬材料．

抛光剂也是磨料，最常用的是氧化铈和氧化铬，过去曾广泛用过氧化铁(红粉)；此外还有氧化锡、氧化镁、一种非常细的氧化铝和金刚石微粉等．

研磨和抛光看起来比较简单，但一定要细心．要达到高精度的平行度、平面度和光洁度时需要经验．不论采用哪种方法，从粗磨料逐步换成细磨料的过程中，上一道工序中的粗磨料一定要彻底清除干净，不然则会出现难以去掉的划痕，造成返工．加工过程中需不断变换试样的方向，采用一定的滑动路线，以使试样平面各部分均匀研磨和抛光．

手工研磨和抛光比较简单，用夹具夹住试样，在放有砂纸的平板上、有研磨剂的玻璃板上、有抛光剂的沥青盘上或有抛光剂的抛光布(金相试样)上进行．

现在都使用各种电动研磨和抛光装置以提高质量和速度．研磨用的圆盘一般为铸铁的．将试样用粘接剂(腊、松香等)粘到另一盘上，当试样较少时，需用硬度与试样接近的厚度相同的陪料，以防止试样边缘处倒角．如果要求加工面的平行度和平面度，则基本上都要在研磨阶段大体上解决．平面度可用刀口平尺检验．抛光一般是在沥青盘上进行的．此时可以利用光学平晶观测干涉环的方法检测平面度．在这些方面与光学玻璃冷加工常规规范是相同的．

试样制成后，在使用和存放等环节上要充分考虑试样周围的化学环境和物理条件．

§1.3 薄膜制备

吴自勤

薄膜技术在集成电路、半导体器件、光学元件、电子元件、金属镀层等生产领域有广泛的应用. 它在固体物理实验研究中也很重要,电子显微镜试样制备、非晶态材料制备(§1.4)、半导体电学测量等常常需要利用它.

薄膜制备方法主要有真空蒸发、溅射、分子束外延、化学镀膜等,前两种方法在固体物理实验研究中用得最多,下面将着重加以介绍.

1.3.1 真空蒸发薄膜

1. 真空镀膜机

图 1.3.1 是真空镀膜机的蒸发系统示意图. 真空罩由金属材料制成并带有供观察用的玻璃窗口. 小型镀膜机真空罩全部由玻璃制成. 系统内一般有二对以上电极,电极上可联结难熔金属(W、Mo、Ta 等)制成的加热源. W丝加热源常绕制成螺旋状或弯成发卡状、丝状,片上蒸发料可塞入螺旋中或挂在W丝上. 粉状蒸发料需放在难熔金属加热舟上. 蒸发炭膜时用一平一尖二根石墨电极,二根电极靠弹簧加力接触在一起.

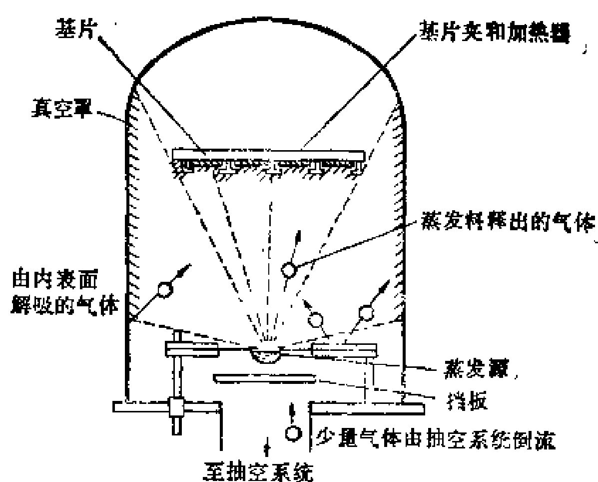


图 1.3.1 蒸发系统示意图

蒸发薄膜使用的基片一般放在加热源上方并可由加热器加热或通液氮冷却. 小型镀膜机为简化装置,基片放在蒸发源下方. 蒸发源和基片之间装有可移动挡板,以防止试料加热时放出的气体和易挥发杂质污染基片,试料放气和杂质挥发后再移开挡板让试料原子到达基片.

蒸发源和抽真空系统间装有固定挡板,它的作用是阻挡真空泵油分子倒流污染基片和阻挡试料加热时气体和试料进入抽真空系统. 在蒸发系统和抽真空系统间装上冷阱可以提高真空度.

蒸发系统中可以放石英片厚度监测器,蒸发到石英片上的厚度可以从石英片振荡频率的变化经换算后得到. 蒸发系统中还可以接入测基片温度的热电偶.

一般在真空度优于 10^{-3} Pa(约 10^{-5} 托, 1.3Pa 相当于 10^{-2} 托)后进行蒸发. 真空中气体分子平均自由程 l 可以表示为

$$l=\frac{0.65}{p}(\text{cm}), \tag{1.3.1}$$

这里气压 p 的单位是 Pa, 1.3 mPa 时 l 达 500cm, 比蒸发源到基片的距离大得多. 这样的真空度下蒸发原子到达基片的过程中与其他气体分子碰撞的几率很小, 可以认为蒸发原子均以直线

轨迹从蒸发源向四周空间出射．根据这种近似，可得到点蒸发源膜厚计算公式(见 4. 膜厚的计算和测量)．

真空罩内壁和蒸发系统内的部件应经常擦拭保持干净，以减少由它们表面放出的气体．

2. 金属的蒸发及蒸气压

热力学给出的蒸气压公式如下：

$$p=p_0\exp\left(-\frac{\Delta H}{RT}\right)=p_0\exp\left(-\frac{\Delta u}{kT}\right), \tag{1.3.2}$$

这里 R 是气体常数，T 是绝对温度，ΔH 是汽化热(单位是 J/mol)，p_0 是常数．当汽化热 $\Delta\mu$ 以 eV/分子为单位表示时，R 相应地改为玻耳兹曼常数 k ($R=N_0k$, N_0 是阿伏伽德罗数)．一般金属的汽化热为几 eV/原子，而且大多随 T 上升而略有下降．室温时 kT 只有约 0.025eV，此时金属蒸汽压极低．随着温度升高，蒸汽压迅速上升．

金属蒸汽压与温度的关系已由实验测定．图 1.3.2 是若干金属的蒸汽压曲线，由图可见，除了锌、镉等少数金属外，其他金属均需在温度达到 2000K 左右才有较高的蒸汽压．

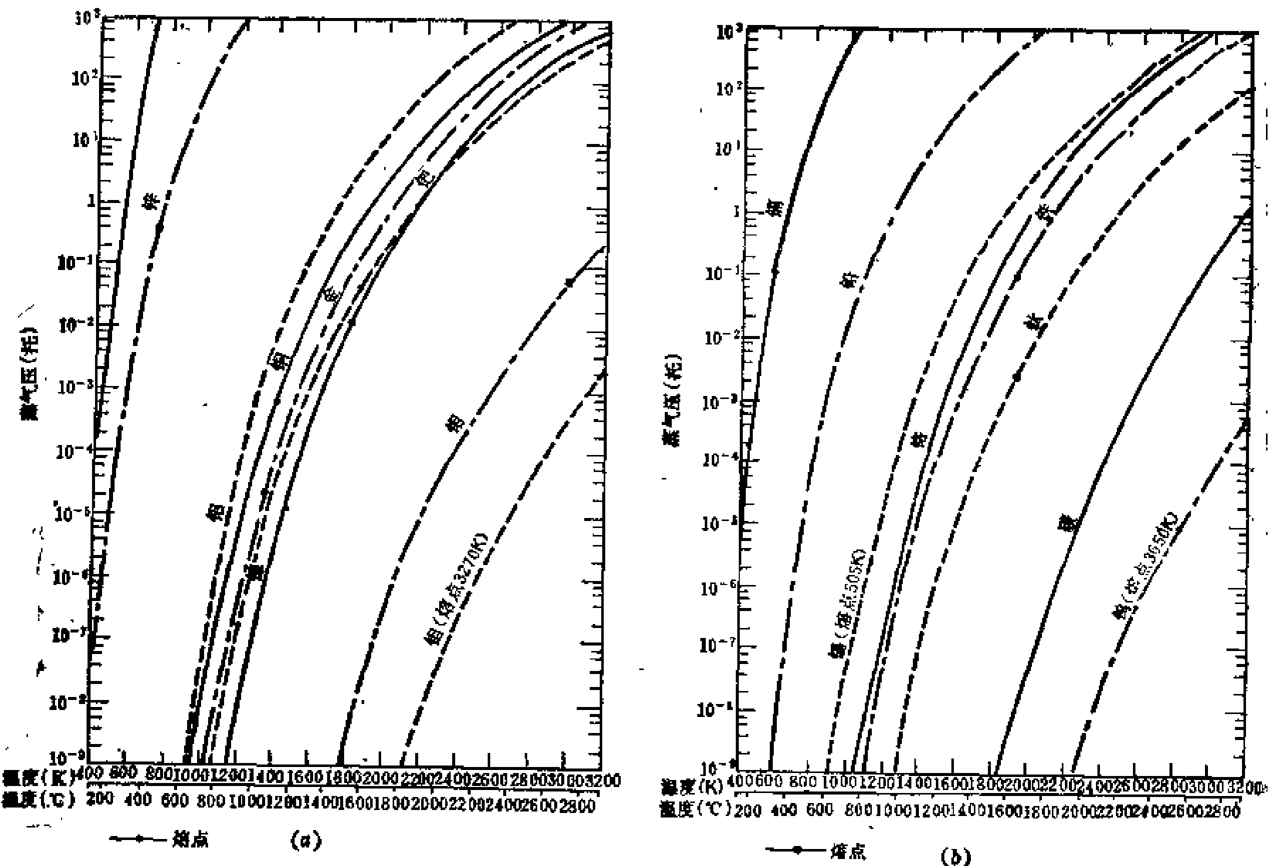


图 1.3.2 金属蒸汽压和温度的关系

表 1.3.1 是常用元素的熔点、沸点、1.3Pa 时的蒸发温度、蒸发热及常用蒸发源材料等，表中还包括了一些相对溅射率(见下一节)数据．由表可见难熔金属在 1.3Pa 时的蒸发温度很高，它们不能用普通蒸发方法制备薄膜，其他元素的蒸发温度可以告诉我们这些元素是否容易蒸发．

表 1.3.1　常用元素的蒸发数据

元素	熔点 K	沸点 K	蒸发温度 (1.3Pa)	蒸发热 kJ/g	溅射率 (600eV Ar^{+})	蒸发源	备　注
Al	932	2330	1273	12.77	1.2	Ta、W	润湿、合金
Sb	903	1713	951	1.603	—	Ta	润湿
Ba	990	1911	902	—	—	Ta、Mo、W	润湿、
Be	1557	3243	1519	24.77	—	Ta、Mo、W	润湿、有毒
Bi	544	1773	971	0.855	—	Ta、Mo、W	
B	2573	2823	1628	34.70	—	石墨坩埚	形成碳化物
Cd	594	1040	537	1.199	—	Ta、W、Mo	润湿、有毒
Ca	1083	1513	878	—	—	W	
C	4073	4473	2954	--	—	尖棒	
Cr	2173	2753	1478	6.170	1.3	W	
Co	1751	3173	1922	6.289	1.4	W	易合金
Cu	1356	2609	1393	4.810	2.3	Ta、W、Mo	润湿难
Ge	1232	3123	1524	—	1.2	Ta、Mo、W	润湿Ta、Mo
Au	1336	2873	1738	1.740	2.8	Mo、W	润湿、与Ta合金
In	430	2273	1225	2.030	—	W、Fe、Mo	
Ir	2727	4773	2829	3.310	—	粗W丝	
Fe	1811	3273	1720	6.342	1.3	W	易合金
Pb	601	1893	991	0.857	—	Fe	不润湿W、Ta、Mo
Mg	924	1380	716	6.597	—	Ta、W、Mo	润湿
Mn	1517	2360	1253	4.092	—	Ta、W、Mo	润湿
Mo	2893	3973	2806	6.115	0.9	难熔	
Ni	1725	3173	1783	6.225	1.5	W	合金
Pd	1823	3833	1839	0.370	2.4	W	
Pt	2028	4573	2363	2.620	1.6	与W、Ta绞缠	合金
Rh	2240	2773	2422	4.814	1.5	W	低压升华
Si	1683	2773	1615	10.59	0.5	BeO坩埚	形成SiO
Ag	1233	2223	1320	2.330	3.4	Ta、W、Mo	润湿难
Sr	1041	1657	822	—	—	Ta、W、Mo	润湿
Ta	3269	4373	3273	4.165	0.6	难熔	
Th	2100	4473	2469	2.340	—	W	润湿
Sn	505	2610	1462	2.400	—	Ta、Mo	润湿
Ti	2000	3273	1819	9.837	0.6	Ta、W	合金
W	3669	6173	3582	4.345	0.6	难熔	
V	1970	3673	2161	9.000	—	W、Mo	与W合金
Zn	693	1180	616	1.756	—	Ta、W、Mo	润湿
Zr	2125	4650	2284	5.693	—	Ta	形成氧化物

蒸发金属时需注意:①为避免试料跌落并去除杂质,开始宜缓慢升温，待金属熔化成液滴附

着在加热丝上，再升温蒸发；②加热源辐射热引起基片的温升不大，如需进一步减少温升，可将基片加热源的距离增大到10～15cm；③薄膜生长是一个成核长大过程，只有一定厚度的膜才是连续的，60:40金-钯或钯膜可形成很薄的厚度约10nm的连续膜；④熔点在2000K附近或更低的金属才能用普通真空镀膜机蒸发成薄膜，难熔金属可以用溅射或电子束蒸发制备薄膜；⑤有些金属会和加热源形成合金，不易蒸发干净，蒸发源也相应受到熔蚀，原则上每种试料应有专用的蒸发源；⑥基片不断旋转可消除粗糙基片的阴影效应，有利于得到连续膜，在扫描电镜试样上蒸发导电膜时需旋转试样，透射电镜试样(如复型)需利用阴影效应，不需旋转试样；⑦为安全起见，玻璃真空罩外应有防护罩.

3. 合金的蒸发

合金蒸发时会发生分馏现象，例如原子比为1:1的二元合金AB中，A易蒸发而B不易蒸发，则开始蒸上去的膜中A多于B，最后蒸上去的膜中A少于B. 下面简述分馏的原因和解决蒸发合金薄膜成分不均匀的方法.

根据分子运动论，单位时间打到单位面积上的气体分子数

$$\frac{dZ}{dA dt}=p/\sqrt{2\pi mkT}, \tag{1.3.3}$$

这里m是分子质量，p是压强. 平衡时从试料蒸发出来的分子数和从气体中回到试料的分子数相同，此时上式中dZ也可用来表示蒸发出去的分子数(实际上蒸发出来的分子粘附在蒸发系统壁上，但上式仍可近似地用来表示蒸发出来的分子数与蒸汽压、分子质量及温度的关系).

为了简化可以认为原子百分比为C_A:C_B的合金A(B)中A、B元素的蒸汽压p'_A、p'_B分别为

$$p'_A=C_A p_A, \quad p'_B=C_B p_B, \tag{1.3.4}$$

这里p_A和p_B分别是纯A和纯B的蒸汽压. 将式(1.3.2)和(1.3.3)代入上式后得到

$$\frac{dZ_A}{dZ_B}=\frac{C_A p_A\sqrt{m_B}}{C_B p_B\sqrt{m_A}}=\frac{C_A}{1-C_A}\sqrt{\frac{m_B}{m_A}}\exp\left(-\frac{\Delta H_A-\Delta H_B}{RT}\right)\equiv\frac{C_A}{1-C_A}K, \tag{1.3.5}$$

此式说明原子百分比、原子质量、特别是汽化热对蒸发出来的A、B原子数之比有影响. 式中K定义为A、B元素分馏系数，原子质量的差别，特别是汽化热的差别使分馏系数可以远远偏离1. 质量愈大，汽化热愈大，愈不容易蒸发.

如果K等于10，则刚蒸发时A、B原子比将10倍于合金料中的原子比. 由于A原子蒸发量显著偏多，合金料中A含量将逐渐减少，直到后来合金中基本上不再含A，于是最后蒸发出来的基本上是B元素. 图1.3.3是计算得到的蒸发蒸出来的A、B原子数比值随试料剩余量的变化曲线，试料原始含量为C_A:C_B=1:1，分馏系数分别选了1、2、5、10、100等值，图中n_0是初始试料总原子数，n是剩余总原子数. 由图可见，K值愈大，A、B蒸发原子比从K值下降得愈快. 到了蒸发后期，A、B蒸发原子比急剧地下降，基本上只蒸发出B原子. 由图可见，分馏系数大的合金，其蒸发薄膜的含量是很不均匀的.

获得均匀合金薄膜的方法有：

(1) 只使用试料的一小部分．由图 1.3.3 可见，K 等于 10 的试料在只使用试料的 20%时薄膜的成分是相当均匀的，但此时膜中 A、B 原子比为 10，而试料中 A、B 原子比是 1.

(2) 更好的方法是连续投料瞬时蒸发，即将已知成分的合金制成颗粒，不断投入蒸发舟中，每次投料很少可以迅速蒸发完，使膜的成分均匀并和试料成分相同．这种方法需要在蒸发系统中设置连续投料装置．

电阻加热蒸发制膜的局限性是：①难熔金属蒸汽压低，很难制成薄膜；②有些元素（见表1.3.1）容易和加热丝形成合金；③不易得到成分均匀的合金膜．

电子束加热蒸发装置可以克服上述局限性．电子束轰击可以使靶材的温度很高，足以使难熔金属原子蒸发出来．靶材加热区域只是靶材的一小部分，它不和其他材料接触．电子束蒸发装置可以用双电子枪轰击两个靶材，并控制二者的蒸发速率，制成成分均匀的合金膜；它也可以交替地蒸发两种靶材的原子，制备超晶格薄膜；但电子束蒸发装置复杂且价格昂贵．

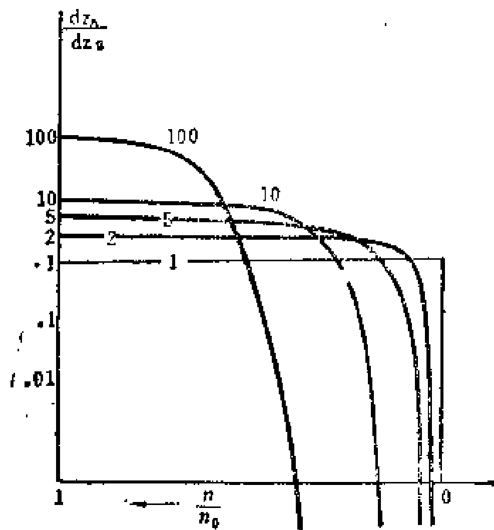


图 1.3.3 不同分馏系数下蒸发出来的 A、B 原子数比值随试料剩余量的变化．

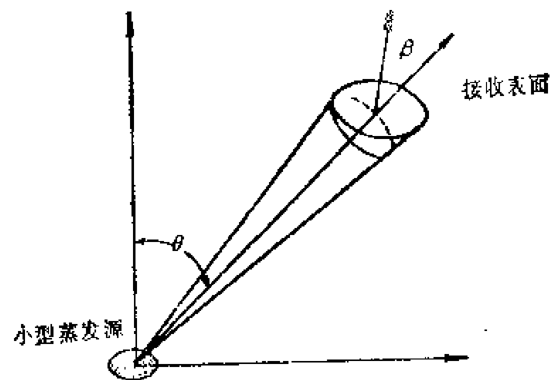


图 1.3.4 膜厚计算公式中的几何参量

4. 膜厚的计算和测量

点蒸发源的膜厚计算公式是

$$t = m\cos\beta / 4\pi\rho r^2, \tag{1.3.6}$$

小型平面蒸发源（图 1.3.4）的膜厚计算公式是

$$t = m\cos\theta\cos\beta / \pi\rho r^2, \tag{1.3.7}$$

这里 t 是膜厚，m 和 ρ 分别是蒸发试料的质量和密度（忽略薄膜密度比试料密度略小的影响），r 是源到基片的距离，β 是 $\mathbf{r}$ 矢量和基片法线的夹角，θ 是 $\mathbf{r}$ 和平面源法线的夹角．前一公式适用于钨丝等绕成的篮式或发卡式蒸发源（试料熔化后将缩成小滴），后一公式适用于舟式蒸发源．

需要在一次蒸发实验中得到不同膜厚时，可以把基片放在蒸发源的正下方（或正上方），并将另一基片放在离前一基片水平距离 x 处．x 处膜厚 t 和正下方处膜厚 t_0 之比由下式给出：

$$\frac{t}{t_0}=1\Big/\left[1+\left(\frac{x}{h}\right)^2\right]^{3/2} \quad \text{(点源)}$$

或

$$\frac{t}{t_0}=1\Big/\left[1+\left(\frac{x}{h}\right)^2\right]^2 \quad \text{(小型平面源)} \tag{1.3.8}$$

为了方便应用，可以将常用的点源膜厚计算公式改制成图表形式．图 1.3.5 可以迅速地给出某些金属材料的膜厚和料重的关系．图中示例说明当 r 为 10cm 时如何获得 75 nm Cr 膜所需的料重：先从蒸发料线上标为Cr 的点向膜厚线上 75 nm 处作直线，将此直线延伸到单位面积膜重量线上一点，再从此点向 r 线上 10cm处作直线并延伸到蒸发料重线，即可获得此场合下需料重 68mg.

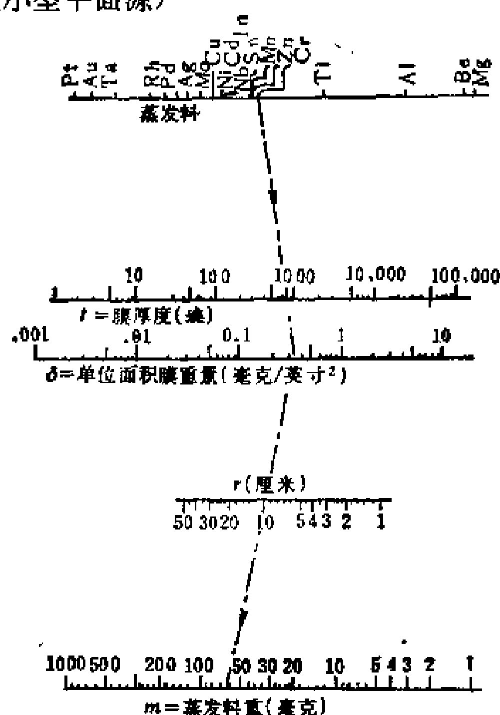


图 1.3.5 膜厚和料重的关系

由上述公式或图表得到的膜厚有时不够准确，例如试料未能蒸发完等情况将引起很大的误差．

为了实验测定膜厚，发展了许多测量方法，显然这些方法也可以应用到其它方法(如溅射)制备出来的薄膜．常用的膜厚测量方法有：

(1) 干涉显微镜测厚．商品干涉显微镜利用双光束干涉原理在光滑反射面上产生干涉条纹．如果衬底上一部分有膜而另一部分无膜，则从衬底和膜上分别得到的干涉条纹(垂直膜的边缘)之间发生位移．根据位移量 d_1 测定膜厚的公式为

$$t=\frac{\lambda}{2}\cdot\frac{d_1}{d_0},$$

这里 d_0 是干涉条纹间距，λ 是使用的光波波长．熟练掌握仪器并用测微目镜多次测量，d_1/d_0 的值可测准到十分之一，即膜厚可测准到波长的二十分之一．例如对于绿光(波长约 540 nm)，误差约为 27 nm．由此可见，通常的双光束干涉法不能测准很薄的膜．用多光束干涉法测厚，误差可以降低一个数量级．

(2) 石英晶体振荡器测厚．规则的石英晶体具有固定的振荡频率．晶片上沉积薄膜后振荡频率将发生变化，事先校准好频率变化和沉积质量的关系，并认为薄膜密度和块状试料密度相同，就可以根据校准曲线和石英晶片上薄膜面积测得薄膜厚度．商品石英晶体测厚仪允许把石英晶片放入制膜系统，以便从频率随时间的变化得到膜厚随时间的变化．这样不仅测得了总的膜厚，还可以得到沉积速率．因此这种方法在薄膜工艺中得到广泛的应用．石英晶体振荡频率的温度系数较大，应采取措施减少晶片的温升，以免造成较大的误差．

(3) 称重法测厚．用分析天平精确测定衬底本身和衬底加薄膜的质量，就可以根据薄膜面积和密度得出膜厚．薄膜面积的误差一般可以忽略，质量的测量误差可以降到 2μg，如薄膜面积和密度分别为 1 cm² 和 10g/cm²，则膜厚测量误差可降到 2nm.

以上三种方法中，第一种方法测得的是厚度，第二、三种方法测得的是单位面积薄膜的质量．因此如用多光束干涉法精确测厚，用分析天平精确测质量，就可以得到薄膜的实际密度（一般比块料略小）．

测量膜厚的方法还有机械探针法、X射线荧光法、电子探针法和卢瑟福背散射法等．这些方法大多需要使用贵重仪器．机械探针法只宜用于硬度高的薄膜，因为机械探针会损伤软的薄膜．

1.3.2 溅射薄膜

1．溅射装置

溅射装置示意图见图1.3.6．溅射料呈板材作阴极．基片放在环状阳极附近．电极间距离是1～10cm．抽到高真空后放入气压约为1Pa的氩气（溅射金等贵金属时可直接利用空气）．加上几kV电压后发生直流辉光放电，使气体分子电离，正离子轰击阴极将靶材原子溅射出来沉积到基片上形成薄膜．基片可以放在加热器上以便在不同温度下得到溅射薄膜．

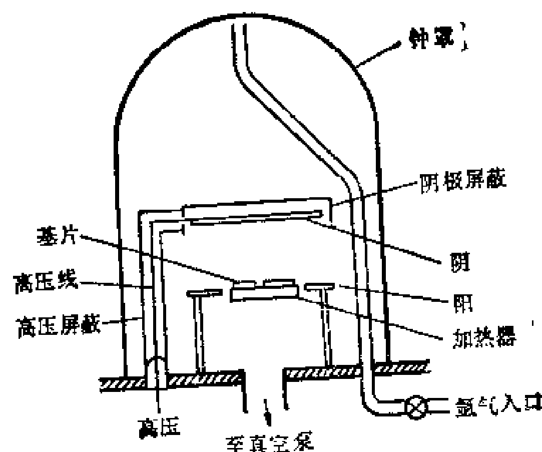


图1.3.6 溅射装置示意图

辉光放电必需在几kV下才能维持．高压的作用是加速阴极发出的电子，使它能更多地电离氩原子．3～30 MHz的高频电磁辐射可以使低压气体电离，使溅射速率加大或在较低电压（如500 V）下溅射．这样的溅射称为射频溅射．在电极间附加磁场，使电子作螺旋状运动增加电离原子的产率，使溅射速率加快，这样的溅射称为磁控溅射．在溅射气体中掺入氧、氮等可以制备出金属氧化物或氮化物薄膜，这样的溅射称为反应溅射．现代表面分析仪器中用专门的离子枪射出的离子进行溅射．

2．溅射原理和溅射率

溅射和蒸发不同．溅射是入射粒子和靶的碰撞过程．入射粒子在靶中经历复杂的散射过程，和靶原子碰撞，把部分动量传给靶原子，此靶原子又和其他靶原子碰撞，形成级联过程．在这种级联过程中某些表面附近的靶原子获得向外运动的足够动量，离开靶被溅射出来．

溅射的特点是：

（1）溅射粒子（主要是原子，还有少量离子等）的平均能量达几个eV，比蒸发粒子的平均动能kT高得多（3000k蒸发时平均动能仅0.25eV），溅射粒子的角分布与入射离子的方向有关．

（2）入射离子能量增大（在几keV范围内），溅射率（溅射粒子与入射离子之比）增大．入射离子能量再增大，溅射率达到极值；能量增大到几十keV，离子注入效应增强，溅射率下降．

（3）入射离子质量增大，溅射率增大．

（4）入射离子方向与靶面法线方向的夹角增大，溅射率增大（倾斜入射比垂直入射时溅射

率大).

(5) 单晶靶由于聚焦碰撞(级联过程中传递的动量愈来愈接近原子列方向), 在密排方向上发生优先溅射.

(6) 不同靶材的溅射率很不相同. 溅射率的定义是被溅射出来的粒子数和入射离子数的比值. 图 1.3.7 是 500eV 的 Ar^+ 离子对各种纯元素靶轰击后得到的溅射率,由图可见,不同元素间溅射率的差别可以大到一个数量级. 和纯元素的升华热进行比较后可以得出: 纯元素的溅射率和升华热(或键能)有近似的正比关系.

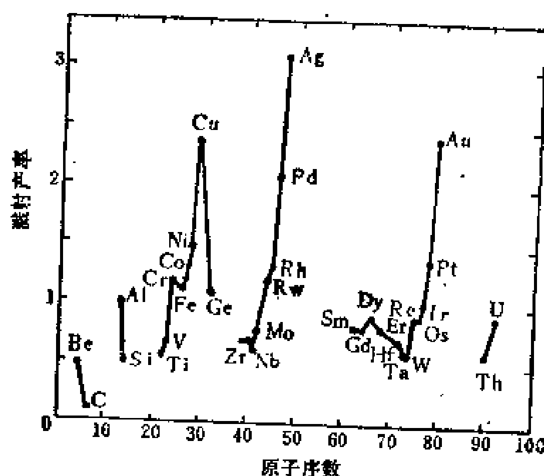


图 1.3.7 500eV 的 Ar^+ 离子轰击引起的纯元素溅射率

溅射出的粒子中有一小部分离子, 即所谓的二次离子(入射离子可称作一次离子), 这些二次离子来自试样表面,利用二次离子质谱仪(见第四章)可以对试样表面进行成分分析.

入射离子能量增大到几十 keV 时,溅射率反而下降,这是由于入射粒子钻入试样较深部位,离子注入效应显著而溅射效应退居次要地位. 入射离子能量增大到 MeV 量级时得到卢瑟福散射谱(背散射一次离子的能谱),利用它可以测定薄膜不同深度的元素分布, MeV 量级质子可以激发标识X射线,利用它也可以进行薄层的成分分析; 这二方面均属于离子束分析方法(见第十一章).

3. 优先溅射

不同纯元素的溅射率可相差几倍,在合金中的不同元素的溅射率也有显著差别,这种现象称作优先溅射. 优先溅射使合金靶开始溅射出来的不同原子比值和合金成分显著不同. 以 A、B 原子比为 1:1 的二元合金为例,如 A 元素溅射率是 B 元素的二倍,开始溅射出来的 A、B 原子比将是 2:1. 优先溅射后表面成分将和靶的体成分显著不同, 因为靶处于固态,原子不易相互扩散. 这一点和优先蒸发引起的后果不同,蒸发时试样处于液态,原子间容易扩散, 优先蒸发使整个体成分发生改变.

但是合金靶溅射时间足够长以后, 溅射出来的不同原子比值将和合金体成分相同. 仍以上述二元合金为例,优先溅射后表面 A、B 原子比愈来愈小于 1:1,但这种减小的趋势愈来愈慢, 当表面 A、B 原子比降低到 1:2 时,由于 A 的溅射率是 B 的二倍,因此溅射出来的 A、B 原子数为 1:1. 此时达到动态平衡,表面成分到体成分的浓度梯度不再改变,随着溅射过程的继续,这一浓度梯度不断向体内深入. 除非溅射料消耗到最后几层原子, 这种动态平衡将一直保持下去. 这样,溅射成的合金膜如果足够厚,溅射膜的表面成分就是合金靶的体成分. 这是制备已知表面成分的一种方法,在表面分析中得到广泛的应用,当然在表面分析中应用的薄膜应在超高真空中溅射并随即放入表面分析室中,以避免表面被沾污. 另外,溅射总时间如远远超过达到上述动态平衡所需的时间,薄膜最初部分成分的不同可以忽略, 这时可以认为薄膜成分和合金靶成分一致。一般情况下厚度为几百 nm 的薄膜成分可以认为就是合金靶的成分.

溅射制膜的优点是：①可以方便地制备难熔材料；②衬底在开始溅射时受到一定的清洁处理，衬底和薄膜粘着良好；③膜厚较易控制并且比较均匀；④可以制备已知成分的合金膜（膜较厚时）。

溅射制膜的缺点是：

①试样需制成大块薄板；②沉积速率较低；③较长时间溅射后基片会显著发热；溅射膜内应力较高。

上述优、缺点都是和蒸发制膜相比较而言的，许多优、缺点都来源于溅射出来的粒子的能量远远比蒸发出来的粒子高。

溅射和蒸发都可用来制备某些非晶态薄膜，这一点在下一节中将会提到。

蒸发镀膜和溅射制膜设备有许多共同的部分，国产小型蒸发和溅射二用镀膜机（如上海新跃仪表厂的产品）为实验室制膜提供了方便。

1.3.3 其它薄膜技术

1. 分子束外延技术

在 10^{-8}Pa 超高真空下以每秒 0.1～1nm 的慢沉积率蒸发镀膜称为分子束外延技术，因为这时薄膜可以在适当的单晶基片上外延生长（薄膜的晶体结构和基片晶体结构保持严格的位向关系）。一般分子束外延设备中有二至三个电子束蒸发源，可以分别控制蒸发率以获得成分均匀的合金膜，还可以周期性地改变膜的成分制备超晶格材料（例如 6nm GaAs、1nm $Ga_{0.5}Al_{0.5}As$ 交替的超晶格材料的周期比通常晶格常数大得多，前者周期为 7nm，后者的周期 0.2～0.5nm，因此前者被称作超晶格）。分子束外延设备同时还配备有俄歇电子能谱仪、反射高能电子衍射仪等表面分析装置，以便随时观察表面成分和表面晶格结构。分子束外延设备为制备各种新材料提供了有力的工具，使超晶格材料的研究得到了迅速的发展。

2. 化学镀膜

化学镀膜包括电镀、化学镀（非电镀）、阳极氧化和化学汽相沉积等。

电镀过程是金属离子在电镀液中迁移到阴极并沉积的过程，适当选择电镀液可以电镀合金膜。

化学镀（非电镀）是在适当的溶液中金属离子在基片被还原并沉积的过程，如在次磷酸盐溶液中可以在硅片上镀上镍膜。

阳极氧化是在电解液中把金属表层氧化成氧化膜。

化学汽相沉积中常用的是金属氯化物和氢在较高温度下在基片上反应并沉积金属膜的过程，利用这种方法可以制备 Ti、Zr、Ta、Mo、W、Si、Ge 等薄膜，也可以制备合金膜。在单晶衬底上利用此法可以生长单晶薄膜（见 §1.1）。

化学镀膜可以容易地获得较厚的膜，在工业上已有广泛的应用。

3. 从块状试样制备薄膜

透射电镜目前已达到在原子尺度下研究固体的程度。但透射电镜的电压即使是达到 200kV

也只能观察 1μm 以下的薄膜，因此为电镜观察发展了一系列从块状试样制备薄膜的技术.

对金属材料可以用电火花切割或酸锯切割成 mm 量级的小薄片，对离子晶体和半导体单晶可以解理成小薄片（见 §1.2）. 随后经过机械抛光或化学抛光将试样厚度减小到几十 μm. 对导电材料可以用专门的电解减薄仪将几十 μm 的试样局部减薄到出现小孔，这时在孔洞周围的边缘部分可供电镜观察. 对非导体材料不能电解减薄，可以一直用化学减薄的方法制备可供电镜观察的试样，但成功率较低. 近来发展了离子减薄仪，它用离子束溅射试样使试样减薄，这是一种制备非导体材料和复相材料电镜试样的好方法. 离子束轰击有时使非晶态材料发生结构变化，在制备非晶态合金的薄膜试样时必须谨慎从事.

1.3.4 薄膜生长过程

蒸发、溅射和分子束外延等方法制备薄膜的过程都是成核、生长的过程. 沉积在基片上的原子（增原子）在表面扩散过程中相遇并结合成晶核. 由统计物理可以计算出临界晶核有时只需几个原子即可组成. 这些临界晶核再吸收一个增原子就可以稳定下来并不断长大. 利用透射电镜已观察到尺寸小到 1nm 的稳定晶核.

稳定晶核数目不断增多后，晶粒之间的增原子只需扩散一个短距离就可合并到晶核上去而不易形成新的晶核，此时稳定晶核（有些已长大）数达到极大值. 继续沉积使晶核不断长大成小岛，小岛相遇后发生合并（大岛吞并小岛）使小岛数下降，此时小岛已经大体相连只留下小量沟状的空白区.

继续沉积的原子填补空白区使薄膜连成一片. 一般情形下形成连续薄膜的厚度约 10nm，少数低熔点元素（如 Ga，熔点仅约 30°C）当膜的平均厚度达几十 nm 时仍由许多球冠状小岛组成. 这是由于球冠状小岛自由能低，只要表面扩散很容易进行，在蒸发过程中球冠状小岛将自发地形成.

在清洁的晶体衬底上薄膜生长的机制可分为三种：三维生长、二维生长和单层二维生长后三维生长，它们的示意图见图 1.3.8.



图 1.3.8 薄膜生长的三种机制：(a) 三维生长，(b) 二维生长，(c) 单层二维生长后三维生长

三维生长机制又称 Volmer-Weber 机制. 它一般发生在 $u_{AB}<u_{AA}$ 的场合，这里 B 是衬底原子，A 是沉积原子，u_{AB} 是衬底原子和沉积原子间的键能，u_{AA} 是沉积原子之间的键能. 三维生长时，AA 键多，AB 键少，成核长大后体系释放的总键能多使自由能减少. 三维生长一般在衬底晶格和 A 薄膜晶格很不匹配时发生，最后的薄膜一般是多晶，和衬底无取向关系（如 Cu 在 NaCl 晶体上生长）.

二维生长又称 Frank-Van der Merwe 机制．它一般发生在$u_{AB}>u_{AA}$、衬底晶格和A薄膜晶格匹配良好的场合，最后的薄膜一般是单晶且和衬底有确定的取向关系，这样的生长也就是外延生长(如 Au 在 MoS_2 上的生长)．

单层二维生长后三维生长机制又称 Stranski-Krastanob 机制．它是上述两种机制的中间状态，一般发生在u_{AB}和u_{AA}相近的场合．

表面分析方法为区别上述三种机制提供了有力实验工具，例如可以用A元素的俄歇电子强度来进行测量．二维生长时A元素俄歇电子强度随A原子沉积数迅速地增大(在复盖上一、二层A原子之前)．而三维生长时A原子形成三维小岛，小岛底部俄歇电子不易逸出，因为A元素俄歇电子强度随沉积量的增大要慢得多．二维生长后三维生长机制在生长第一层时和二维生长相同，但以后俄歇电子强度的增长速率就显著缓慢下来．

§1.4 非晶态和准晶态试样制备

吴自勤

60年代以来急冷法非晶态合金制备技术得到了迅速的发展．非晶态物理研究已成为凝聚态物理中的一个重要分支．急冷法非晶态磁性材料等已开始生产．1984年在急冷法制备的铝合金中发现了准晶态，引起了物理学界的轰动．成为物理学研究前沿课题之一．

这里主要介绍非晶态合金、半导体的制备技术，包括急冷、蒸发、溅射、电解和化学沉积等实验方法．准晶态制备技术也将适当介绍．

1.4.1 非晶态生成条件

晶态材料中原子排列具有长程的周期性(即平移对称性)以及旋转、反演等点群对称性．液态材料中原子排列比较混乱，不再具备上述对称性，但仍保持近程有序，即最近邻原子间距、近邻原子数基本不变，并且和晶态材料中最近邻原子间距和近邻原子数很相近．将液态材料急速冷却下来可以得到非晶态材料或玻璃态材料．非晶态材料中原子排列不具有平移对称性和点群对称性，也仅保存近程有序．非晶态和液态的区别是二者的粘滞系数、比容等物理性能随温度的关系不同．图1.4.1是比容随温度T的变化曲线．如果冷却速度慢，则液态在熔点凝固成固态，比容突然下降(对少数非密堆的敞形结构材料如硅等，比容突然上升)．此图表示的是纯元素的凝固过程，所有材料在固定熔点全部转化为固态．在合金中液态按照相图在一个温度区间凝固，但凝固时比容仍有突变．如果冷却速度很快，则液态在熔点以下、玻璃转变温度T_g以上成为过冷液态，

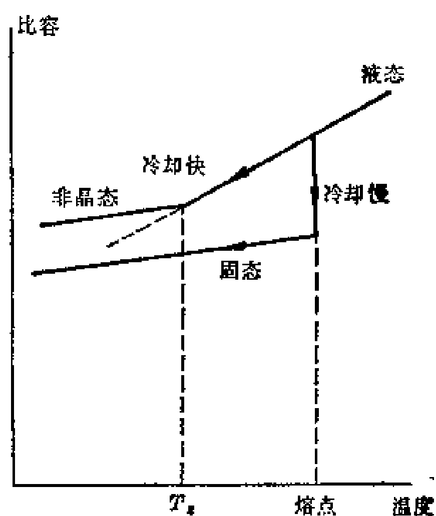


图1.4.1 慢冷和急冷下材料比容随温度的变化

而在 T_g 以下成为非晶态. 在 T_g 上下曲线斜率发生突变. 最后形成的非晶态材料和晶态材料在比容上有微小的差别(一般为百分之几).

急冷条件下在 T_g 上下粘滞系数随温度的变化类似于比容的变化，在 T_g 以下粘滞系数已经非常大，因此非晶态材料非常难于随外力的作用发生流变而永久地改变形状.

某些材料如 SiO_2、玻璃等，在液态下粘滞系数很大，在普通的冷却条件下就可以形成石英玻璃和其他玻璃. 某些合金如 Fe-B、Pd-Si 等需要急冷(冷却速度达 10^6°C/秒)，才能形成非晶态. 许多纯金属即使在急冷下也不能形成非晶态材料.

液态向晶态的转变是一个成核长大的过程. 急冷如能抑制成核长大，就可以阻止晶态形成、使液态的近程有序状态冻结下来形成非晶态. 上述合金在共晶成分附近的液相线温度远比纯组元熔点低，它们的成核长大过程比较容易被急冷抑制.

准晶态材料中原子排列不具有平移对称性，但具有长程的旋转、反演等点群对称性. 到 1985 年为止，这种点群对称性的范围限于 μm 量级，也就是说这些准晶态材料由许多具有点群对称性的小颗粒组成. 由于准晶态不具有平移对称性，因此由平移对称性引起的对点群对称性的限制(如大家熟知的晶体中不可能有五重旋转对称性)也随之消失. 实际上 1984 年首次发现的 Al_6Mn 准晶态具有二十面体点群对称性，它可以用 $\frac{m}{2}\bar{3}\ \bar{5}$ 表示，其中的 $\bar{5}$ 是五重反演转动轴，它是不可能出现在晶态中的. 目前发现的准晶态材料都由大小不同的原子组成，例如 Al-Mn 中 Mn 原子较小、Al 原子较大. 目前已报道的准晶态材料除了国外的 Al 合金外，还有中国科学院金属研究所的 Ti-Ni-V 合金. 据报道，急冷速度过快，则材料中非晶态多、准晶态少； 急冷速度过慢，则材料中晶态多、准晶态少；即使急冷速度适当，材料中也仅仅准晶态占绝大多数. 不能达到全部).

非晶态和准晶态的鉴定主要靠电子显微镜. X 射线衍射很难区分非晶态和晶粒尺寸在10nm 以下的微晶态. 高强度 X 射线源 (同步辐射 X 射线源)的高分辨 X 射线衍射可以鉴定准晶态，但要专门装置. 电子衍射可以容易地鉴定非晶态和准晶态：非晶态电子衍射由二、三个弥散的宽峰组成；晶态电子衍射由一系列明锐衍射峰或二维衍射斑点组成；准晶态电子衍射具有例如 $\frac{m}{2}\bar{3}\ \bar{5}$ 对称性的衍射斑点组成. 此外还可以在电镜中用高分辨成象技术对它们进行鉴定.

确定非晶态的另一重要方法是差热分析法. 非晶态材料在加热过程中会向晶态转化而释放热量，使非晶态材料的温升和参考标准材料的温升不同，因此在加热过程中可以测得二者温度的差别. 把结构分析和差热分析结合起来可以断定，非晶态材料开始释放的热量属于结构弛豫(在非晶态范围内调整近程原子排列)，随着温度的继续升高，才出现伴随大量热量释放的晶化过程. 在非晶态合金中，常常先出现亚稳的晶态，再过渡到稳定的晶态.

准晶态在加热过程中也会向晶态转变，它释放的热量和非晶态材料的晶化热相近. 这说明准晶态也相当不稳定. 准晶态的比容和晶态的比容很相近.

1.4.2 急冷法

急冷法制备非晶态的技术多种多样，如用高压气体将熔融合金从小喷嘴中喷到铜制冷底板上，用二块铜活塞将跌落中的熔融合金液滴合击成薄膜，用高速旋转的水冷铜轮在熔融合金表面带出并"甩"成合金丝等．但实验室中比较常用的急冷装置是单辊急冷装置(图 1.4.2)．如图所示，感应加热的石墨坩埚中的熔融合金被惰性气体从耐热耐磨的宝石喷嘴中吹出，跌落到高速旋转的铜轮(可镀上铬)上被"甩"成连续的薄带．目前工业性装置已经可以制备几厘米宽的非晶态薄带，但实验室内一般只能制备几毫米宽薄带．调节喷嘴尺寸和形状、轮的宽度和转速、气体压强及熔融合金温度等参数，可以得到不同厚度和宽度的非晶态带材．Lieberman 等给出了薄带横截面 A 的公式：

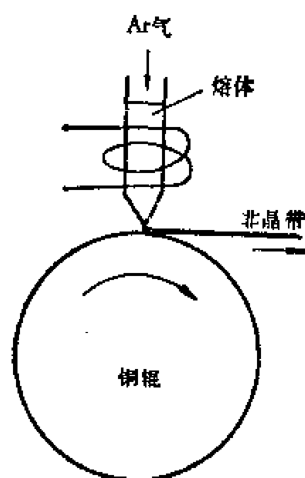


图 1.4.2 单辊急冷装置示意图

$$A=\pi d^2(p/8\rho)^{1/2}v,$$

这里 d 是喷嘴直径，p 是惰性气体压强，ρ 是熔体密度，v 是带的速度(即铜轮边缘的线速度)．如将喷嘴改成偏椭圆状，薄带可以变宽一些．一般薄带的厚度是几十μm．单辊急冷法得到的冷却速度约为 10^6°C/s．

除了单辊急冷法外，还有双辊急冷法．在这种方法中，熔融合金在相距很近、旋转方向相反的二个铜轮中通过，此时合金薄带的热量被二侧铜轮高速地带走．这种方法需要更复杂的装置．

对于易氧化的合金，整个急冷带过程应该在真空中进行．

准晶态材料可同样地用单辊急冷法制备．它的生成看来主要取决于合金的成分中应有二类不同尺寸的原子，二类原子大小的差别应适当，二类原子的比值也应适当．这说是说，它的生成对急冷装置本身并无特殊要求．

1.4.3 其它非晶态制备方法

蒸发、溅射等技术可以用来制备某些非晶态材料．制备的条件是：衬底温度应远远低于材料的玻璃转变温度，而且要有良好的传热条件使沉积的增原子被迅速冻结．

在蒸发薄膜方面，锗、硅等非晶薄膜在常温衬底上即可生成，某些金属非晶薄膜需要将衬底降到液氦温度(4K)附近才能生成，Ni-P 等非晶薄膜可以用瞬时蒸发技术制成．

在溅射薄膜方面，非晶硅或含氢非晶硅薄膜可以在室温或更高一些温度的衬底上生成，许多合金非晶薄膜也可以溅射生成(需事先制备好合金靶)．

电解、化学沉积方法可用来制备 NiP、NiB、CoP 等非晶态合金．但薄膜的成分和溶液中的成分有相当的差别，另外溶液中的氢也会掺人非晶合金膜．

参考书目

张克从，张乐潓主编，晶体生长，科学出版社，1981.

比较深入地论述了有关晶体生长的理论，总结了国内外的实践经验和成果，内容比较全面．最后一章还介绍了晶体品质鉴定方法．提供了大量的参考文献．

W. Bardsley, D. T. J. Hurle and J. B. Mullin(ed.), *Crystal Growth: a Tutorial Approach*, North-Holland Publishing Co., Amsterdam, 1979.

一次国际晶体生长讲习班的讲稿，主要对象为大学本科生和研究生．讲述了各种生长方法的基本原理及要点，富于启发性，附有习题及思考题．

J. C. Brice, *The Growth of Crystals from the Melt*, North-Holland Publishing Co., Amsterdam, 1965.

J. C. Brice, *The Growth of Crystals from Liquids*, North-Holland/American Elsevier, Amsterdam; New York, 1973.

R. A. Laudise. *The Growth of Single Crystals*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N. J., 1970.

中村辉太郎，中田一郎(主编)，试料試作成の加工，共立出版，1981.

W. L. Bond, *Crystal Technology*, John Wiley & Sons, Inc., 1976.

中文译本，晶体工艺学，冯永全等译，国防工业出版社，1982.

本书对晶体定向和晶体加工讲解得比较详细．

L. I. Maissel and R. Glang, eds., *Handbook of Thin Film Technology*, McGraw-Hill, New York, 1970.

第二章　固体X射线学

唐承欢　罗远苏编　黄胜涛校

(武汉大学物理系)

固体 X 射线学是通过测定 X 射线与凝聚态物质相互作用产生的效应来研究物质本性和结构的学科. 在 X 射线被吸收时产生吸收谱,通过对吸收谱的研究可以决定原子的能级结构,通过对吸收限高能侧微弱的扩展吸收谱的研究可以获得吸收原子周围的结构信息; 原子吸收了 X 光子后发射标识辐射和俄歇电子,通过对这两种谱的测定可识别物质中的原子种类并测定其含量;X 射线被凝聚态物质散射时,通过对弹性散射线束强度和方向的测定可求得晶体和非晶体的结构、组织和缺陷,通过对非弹性散射线束这些量的测定可求出物质中晶格振动谱和原子外层电子的动量分布.

在这一章里,我们将固体 X 射线学中的一些实验技术分成三部分来介绍:①晶体的衍射强度公式和衍射仪的使用方法,②常用的一些晶体结构分析法,③固体物理发展前沿的一些结构分析技术.

§ 2.1　散射理论与强度公式

在原理上,凝聚态物质对 X 射线相干散射强度的计算是: 将全部相干波叠加,求出合振幅,这合振幅的平方就是所求的强度. 计算出来的强度是与散射体的结构状态密切相关的: 进行叠加的振幅和位相因子决定于散射体内的原子及其分布,因而散射强度及其分布带有散射体的结构信息. 这就是衍射法结构分析的依据.

按照结构来分类,凝聚态物质可分成晶体、准晶态和非晶态固体与液体. 晶体又可分成大块完整晶体和嵌镶结构晶体. 衍射理论中适用于大块完整晶体的理论叫做衍射的动力学理论,适用于嵌镶晶体的理论叫做衍射的运动学理论,而适用于非晶态固体和液体的理论叫做非晶态衍射理论. 准晶态固体是近几年才发现的含有 5 次旋转对称类型结构但无周期性(有准周期性)的物质,其结构介乎晶态与非晶态之间,它的衍射理论正在迅速发展中.

X 射线在完整晶体中传播时,它首先被点阵第一次衍射,这些衍射线又被点阵再次衍射,衍射线与透射线相互作用,发生干涉效应. 动力学理论是考虑这种再衍射效应的理论. X 射线在嵌镶晶体中传播时,由于嵌镶晶体是由许多位向略有差别的完整的小晶块嵌镶而成的,这样,一方面完整小晶块足够小以致其内部再衍射引起的效应可以忽略,另一方面各晶块之间的取向差又足以使它们的衍射线之间没有相干性,因而运动学理论是不考虑再衍射效应的理论. 由于动力学理论和运动学理论有这样根本的差别,导出的衍射强度公式及衍射线束张角也就大不相同; 动

力学理论导出的衍射强度正比于结构因数 $F(hkl)$ 的一次方，张角只有数弧秒，而运动学理论导出的衍射强度正比于 $F(hkl)$ 的平方，张角却有数分弧（由嵌镶晶体的位向分布决定）.

实际晶体绝大多数是嵌镶晶体，平常见到的衍射强度公式是根据运动学理论导出的. 在这一节里准备对运动学强度公式作一扼要介绍. 此外还将对小角散射及两种重要的不相干散射作一个简单说明. 非晶态衍射理论则放在下面有关节中叙述.

2.1.1 小晶体的衍射强度

设在小晶体的基矢 $\boldsymbol{a}$、$\boldsymbol{b}$、$\boldsymbol{c}$ 方向上分别有 N_1、N_2、N_3 个晶胞，则这小晶体的衍射振幅

$$E_C = E_c F(s) \sum_{m=0}^{N_1-1} e^{im\boldsymbol{a}\cdot\boldsymbol{s}} \sum_{n=0}^{N_2-1} e^{in\boldsymbol{b}\cdot\boldsymbol{s}} \sum_{p=0}^{N_3-1} e^{ip\boldsymbol{c}\cdot\boldsymbol{s}} \tag{2.1.1}$$

其衍射强度

$$I_s = I_c |F(s)|^2 I(s), \tag{2.1.2}$$

上两式中 $I_c = \left(\frac{e^2}{mc^2}\right)^2$ 是电子散射强度；$\boldsymbol{s}$ 是衍射矢量，它等于倒易矢的 2π 倍，它的模 $s = \frac{4\pi \sin\theta}{\lambda}$（$2\theta$ 是入射方向和衍射方向的夹角，λ 是 X 射线波长）；$F(s)$ 是结构因数，在布喇格条件满足时 $F(s) = F(hkl)$，是一个晶胞内所有原子散射波的合振幅（以电子散射振幅为单位）. 在 hkl 衍射及其邻近方向上，

$$F(hkl) = \sum_{j=1}^{n_c} f_j \exp[2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)], \tag{2.1.3}$$

式中 n_c 为晶胞内的原子数. 显然，$F(hkl)$ 的值决定于晶胞内原子的位置 (x, y, z)、种类和数量. 可以用它来确定晶体试样所属点阵的带心情况和空间群的微观对称性，原则上还可用它来确定原子排列. 式中(2.1.2)的 $I(s)$ 是干涉函数，

$$I(s) = \frac{\sin^2 \frac{1}{2} N_1 \boldsymbol{s}\cdot\boldsymbol{a}}{\sin^2 \frac{1}{2} \boldsymbol{s}\cdot\boldsymbol{a}} \cdot \frac{\sin^2 \frac{1}{2} N_2 \boldsymbol{s}\cdot\boldsymbol{b}}{\sin^2 \frac{1}{2} \boldsymbol{s}\cdot\boldsymbol{b}} \cdot \frac{\sin^2 \frac{1}{2} N_3 \boldsymbol{s}\cdot\boldsymbol{c}}{\sin^2 \frac{1}{2} \boldsymbol{s}\cdot\boldsymbol{c}}. \tag{2.1.4}$$

在 hkl 衍射方向上，$I(hkl) = (N_1 N_2 N_3)^2$；在偏离 hkl 方向时，$I(s)$ 逐渐减小到零. 这就是说，在 hkl 衍射方向周围的一个小立体角内衍射强度不为零. 当用倒易空间来表示这一现象时，每一个倒易点都附有一个强度函数 $I_c|F^2|I(s)$，由于 $F^2(s)$ 是缓慢变化的函数，故倒易点附近有一个强度不为零区域，它的大小决定于干涉函数. 分析一下式(2.1.4)的三个因子就可知道，如果用 $I(s)$ 的零值等高线围成的体积代表倒易点大小的话，那末有：$N_1 \boldsymbol{s}\cdot\boldsymbol{a} = N_2 \boldsymbol{s}\cdot\boldsymbol{b} = N_3 \boldsymbol{s}\cdot\boldsymbol{c} = 2\pi$. 由于 $\boldsymbol{s} = 2\pi(\xi \boldsymbol{a}^* + \eta \boldsymbol{b}^* + \zeta \boldsymbol{c}^*)$，利用正基矢 $\boldsymbol{a}$、$\boldsymbol{b}$、$\boldsymbol{c}$ 与倒易基矢 $\boldsymbol{a}^*$、$\boldsymbol{b}^*$、$\boldsymbol{c}^*$ 的关系，可得倒易点在 $\boldsymbol{a}^*$、$\boldsymbol{b}^*$、$\boldsymbol{c}^*$ 方向的大小，它们分别为：

$$\xi = \frac{1}{N_1}, \eta = \frac{1}{N_2}, \zeta = \frac{1}{N_3}; \tag{2.1.5}$$

这就是说，小晶体越大，倒易点越小，成反比关系.

将 hkl 倒易点附近强度不为零区域的衍射强度积分，可得到小晶体 hkl 衍射的累积强度

$$I=I_0\left(\frac{e^2}{mc^2}\right)^2\frac{N^2\lambda^3}{\sin 2\theta}|F(hkl)|^2P(\theta)\delta v, \tag{2.1.6}$$

式中 I_0 是波长为 λ 的入射线束强度，N 是单位体积晶胞数，δv 是小晶体体积，$P(\theta)$ 为偏振因数，它随实验条件的不同而不同：当以自然光入射或采用滤波片时，$P=\frac{1+\cos^2 2\theta}{2}$；当用晶体单色化辐射时，$P(\theta)=\frac{1+x\cos^2 2\theta}{1+y}$，对理想嵌镶晶体分光时 $x=\cos^2 2\alpha$，理想完整晶体分光时 $x=\cos 2\alpha$，α 为单色器的布喇格角，当单色器安装在入射束中时 $x=y$，在衍射束中时 $y=1$. 现代的衍射仪，单色器多数装在衍射束中，它的优点是可以阻止试样的荧光辐射及空气等的寄生散射进入探测器.

式(2.1.6)就是小单晶体衍射强度公式.

2.1.2 多晶体的衍射强度

多晶体是取向基本无规的许多小晶体的集合. 故在求多晶衍射强度时只要在小晶体公式中加入取向无规引起的强度效应就成了. 设被 X 射线照射的试样体积 V 中有 M 个小晶体，一个小晶体共有 n 个等效的 hkl 反射面. 由于小晶体的取向是分布在整个空间的所有方向上的，故参与 hkl 衍射的小晶体数目在 $d\theta$ 范围内有 $\frac{Mn\cos\theta}{2}d\theta$ 个. 加上其它实验条件引起的衍射强度效应，多晶体的衍射强度为:

$$I_{\text{poly}}=\frac{I_0L\lambda^3}{16\pi R}\cdot\left(\frac{e^2}{mc^2}\right)^2\cdot N^2\cdot n|F(hkl)|^2\cdot\frac{P(\theta)}{\sin^2\theta\cos\theta}\cdot A\cdot e^{-2M}\cdot V \tag{2.1.7}$$

式中，对衍射仪来说 L 是接收狭缝的长度；R 是至接收狭缝的距离；A 是吸收因数，在平板按对称反射方式安放时为 $\frac{1}{2\mu}$，μ 为试样的线吸收系数；$V=M\delta v$；e^{-2M} 是温度因数，$M=8\pi^2\overline{u_s^2}\frac{\sin^2\theta}{\lambda^2}$，$\overline{u_s^2}$ 是原子热振动位移在 s 方向的均方值. e^{-2M} 是小于 1 的因数，故温度升高，它使强度减弱.

在一张衍射图上对同一物相的衍射线来说，它们的相对强度为:

① 对称反射的平板多晶，

$$I_{\text{poly}}\propto n\cdot|F(hkl)|^2\cdot\frac{P(\theta)}{\sin^2\theta\cos\theta}\cdot e^{-2M}; \tag{2.1.8}$$

②圆柱试样

$$I_{\text{poly}}\propto n\cdot|F(hkl)|^2\cdot\frac{P(\theta)A(\theta)}{\sin^2\theta\cos\theta}\cdot e^{-2M}. \tag{2.1.9}$$

2.1.3 小角散射

上两小节考虑的是大角相干散射，散射角在 3～5° 以上. 小角散射是散射角在约 3°～5° 以下的 X 射线相干散射. 由于它的衍射特征和大角散射有些不相同，因而实验技术、散射理论细

则以及可解决的实际问题都与大角散射有差别，所以分离出这个分支.

小角散射机制可分为两类，一是微颗粒效应，另一是长周期效应. 根据式(2.1.5)，散射体颗粒细化引起倒易点扩大，这也包括在原点上的倒易点. 也就是说，在X射线照射下，小角区会出现相干散射，其散射角范围和颗粒大小成反比. 对常用波长来说，可用小角散射技术测定的颗粒尺寸在2～200nm之间. 若试样的周期很长，反射面间距很大，则衍射线将落到小角散射区内，这就是所谓的长周期效应.

由于散射的这两个不同效应，小角散射技术的应用主要有两个方面：一是测量微颗粒形状、大小及其分布，另一是测量长周期试样的周期及强度分布并进行这类试样的结构分析.

2.1.4 热漫散射[1]和黄昆漫散射[2]

晶格振动引起的漫散射称为热漫散射. 一个热漫散射的例子示于图2.1.1. 图中的漫散射斑点就是倒易点附近的热漫散射，它的强度由倒易点向外逐渐降低，这是声子对入射X光子作用的结果. 光子-声子相互作用过程中伴随有能量转换，因而是非弹性的，不同声子引起的散射是互不相干的. 由散射理论导出的热漫散射强度

$$I_{\mathrm{TDS}}=\frac{|\bar{F}|^2k_{\mathrm{B}}T}{4\pi^2m}\frac{s^2}{|\boldsymbol{q}|^2}\sum_{i=1}^{3}\frac{\cos^2(\boldsymbol{s}\cdot\boldsymbol{A}_i)}{v_i^2} \tag{2.1.10}$$

式中$|\bar{F}|$为平均结构因数的模，k_{B}为玻耳兹曼常数，T为绝对温度，m为原子质量，A为振动位移振幅，v为声速，$\boldsymbol{q}$为声子波矢，$\boldsymbol{s}=\boldsymbol{s}(hkl)+2\pi\boldsymbol{q}$. 由式(2.1.10)可见，样品温度越高，散射越靠近布喇格方向，热漫散射越强.

根据式(2.1.10)，我们可利用热漫散射来测定晶体中的声速，进而算出晶体的弹性常数和弹性振动谱. 晶格振动谱是晶体的基本特性之一，它影响晶体的热力学特性和弹性. X射线热漫散射是最早用以测定晶格振动的实验方法；近年来则较多利用中子散射方法. 中子散射在原理上和X射线散射是相同的. 它的主要特点可参阅本章最后一节.

热漫散射叠加在相干散射之上，在试样温度高时将对微弱漫散相干散射的测定产生不可忽视的影响. 但对普通的衍射工作，试样在室温时，热漫散射很弱，是可以忽略的.

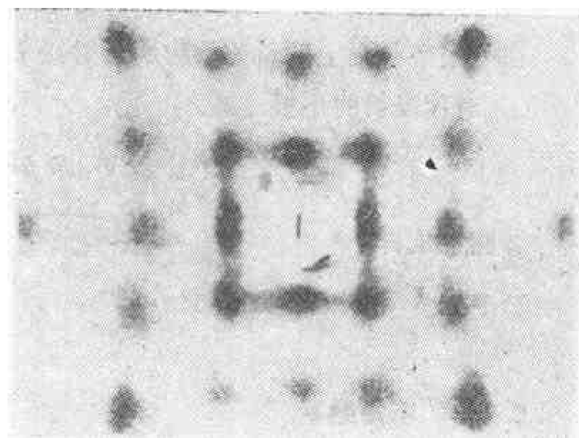


图2.1.1 KCl晶体的热漫散射 MoK. 辐射入射方向垂直于(100)

由试样中的间隙原子、杂质原子、空位等构成的点缺陷或点缺陷团引起的漫射称为黄昆漫散射. 黄昆早在1947就从理论上预言了这种漫散射的存在，只不过受到实验条件的限制，直到六十年代末才实现了点缺陷引起的漫散射的测定.

点缺陷产生的畸变场是静态的，它叠加在热振动引起的动态位移之上，因而黄昆漫散射叠加

在热漫散射之上的，并集中在倒易点附近．但由于这两种散射之间是不相干的，故可从总漫散射中分离出黄昆漫散射，并利用它计算试样的点缺陷或点缺陷团(包括位错环等)．

2.1.5 康普顿散射

康普顿散射的发现对 X 射线波粒二象性的确定起过重要的作用．大学原子物理学中已经指出，X 射线光子与物质中原子的外层电子发生碰撞时，损失了部分能量并改变了动量，发生波长变长的散射．以波长增量 $\Delta\lambda$ 表征的能量损失及以散射角 2θ 表征的动量改变之间有如下关系：

$$\Delta\lambda=0.049\sin^2\theta,$$

这里假设电子原有的动量为零或垂直于散射矢量．显然，电子原有动量对波长改变量 $\Delta\lambda$ 将会产生影响．简单的理论分析证明[3]，随着电子动量在散射矢量上分量 p_x 的变化，康普顿散射出现一个称为康普顿轮廓的分布，分量为零时有最大值，分量为正或为负时，随着 p_x 增加或减小，散射的量都下降．因此测定了康普顿轮廓就可算出物质中原子的外层电子的动量分布．动量分布是凝聚态物理研究所必需的实验数据．这是康普顿散射的一种应用．

康普顿散射是改变波长的散射，散射波之间不存在相干性．这种不相干散射叠加在相干散射之上，成为X射线衍射图的背底之一．但由于它很弱，在绝大多数衍射法结构分析工作中无需考虑的；只在极少数情况中，其中主要是在相干散射很漫散而且较弱的情况或在特别精确的工作中，才要设法加以扣除，例如在非晶态材料的结构分析及晶体点缺陷和晶格振动谱分析 2.1.4 中便应扣除．目前流行的扣除方法将在 2.8.3 中介绍．

§2.2 X射线衍射仪的实验技术

X射线衍射仪是在五十年代开始出现的，经过不断改进，现已被普遍采用，成为结构分析的主要设备之一．

本节讨论X射线衍射仪的结构和工作原理以及实验参数的选择和通用测量方法．

2.2.1 X 射线衍射仪的结构及工作原理

X射线衍射仪是由X射线发生器、测角台、记录系统组成的．现代衍射仪还配有功能各异的计算机操作系统及数据处理系统．现将各部分介绍如下．

1. X射线发生器：

它是由X射线管和一个高压发生器组成的．后者提供可分档调节的稳流稳压电源，电源方框图如图 2.2.1．其管流管压稳定度一般优于万分之五．稳定度低于千分之一的高压发生器不能保证光源的稳定性，大多数定量分析工作不宜采用．

X射线管是一只热阴极二极电子管．在高压发生器输出的高电压作用下，带有聚焦罩的热阴极发射的电子被加速到具有数十 keV 的能量．电子束打到阳极靶面上，激发出X射线．靶面被电子打击处称为焦斑．从能量来看，X射线的转换效率一般都在1％以下，其余能量转变

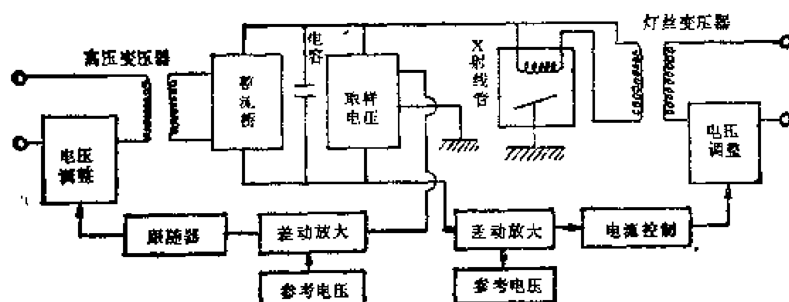


图 2.2.1　高压发生器电源方框图

成热能，使靶子温度上升．这种温升使得封闭式X射线管能承受的功率目前最高为3kW．利用这种X射线源，衍射实验所需时间一般为数十分钟．散射强度弱的实验则需数小时至数十小时．因此对这样的实验必须提高X射线源的亮度以缩短实验时间．

提高亮度主要靠增大功率或缩小焦斑．前者要解决散热问题，其有效解决办法是旋转X射线管靶子，使电子轰击处不断改变，热量有充裕时间传走．

国内不少实验室备有 RU-200 旋转靶X射线源．其特性如下：最高管电压 60kV，最大管电流 200mA，焦斑尺寸 $0.5\times10\text{mm}^2$，比负荷 2.4kW/mm^2．

2. 衍射仪测角台

测角台是经过精密加工和组装调整的机械测角装置．上面设有放置试样的试样台和固定探测器的探测臂．它的结构有水平式和垂直式两种，以水平式较多．图 2.2.2 为水平式测角台示意图．图中圆周上的 F 为X射线管焦斑，通常为线焦斑，其长轴方向垂直于图面．DS 为发散光阑，用以限制入射X射线在水平方向的发散度．S 为置于试样台上的平板粉末试样．RS 为接收狭缝．SS 为防散射狭缝，用以防止杂散辐射进入探测器．C 为探测器．S_1 和 S_2 为梭拉狭缝，是由一组相互平行的金属薄片组成的，用以限制入射线束和衍射线束在垂直方向的发散度．SS、S_2、RS 和 C 均固定在探测器臂上．试样表面与探测器臂在测量过程中要绕通过试样表面的轴O（测角台中心轴）转动．试样转动 θ，探测臂绕同一轴转动 2θ．接收狭缝 RS 与X射线源两者到转轴O的距离相等．这距离称为测角台半径，通常为 165～185mm．F 处发射的线束经试样反射后会聚于 RS 处，F、O、RS 决定的圆为聚焦圆．因聚焦半径在探测器转动中不断改变，而样品表面不可能做成连续变化的曲面，所以一般将试样做成平板，只求近似地满足聚焦条件．

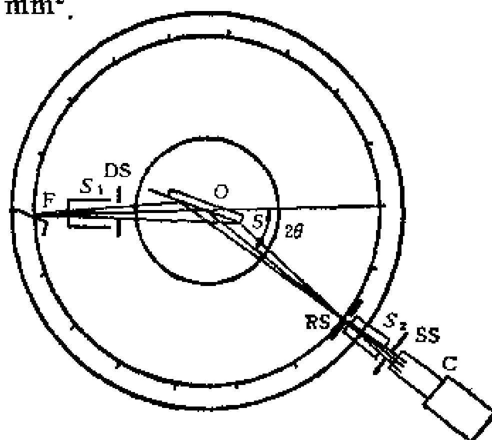


图 2.2.2　衍射仪测角台示意图

X射线管焦斑的几何位置在调换X射线管时可能有前后左右的偏离，使得焦斑中心线与DS中心线和转轴O不共面，进而X射线主光路不通过 θ 和 2θ 轴心，造成零点偏离并使衍射角和强度测量不准确、角分辨变坏．因此必须对测角台光路进行精细调整，包括：①调整X射线管套和测

角台底座旋钮,使焦斑中心、测角台各狭缝中心和样品表面中心在同一水平线上；②利用仪器所带的光路调整附件调整零点,使焦斑中心轴线O、各狭缝中心轴线与表面共面;③ 调整角度游标或其它显示装置使刻度或显示值与实际值相符.

不同型号的仪器的调整装置略有不同,实验者需根据各仪器说明书进行调整.

3. 探测及记录系统

衍射仪通常采用正比计数管或闪烁计数管作探测器. 当衍射束中一个X射线光子被探测器吸收后,就在其中形成一个电脉冲,经前置放大器及线性放大器放大后,由脉冲高度分析器甄别,然后输入定标器加以记录，或直接输入计数率计,由记录仪录下X射线的强度-角度曲线. 下面就探测及记录系统的几个主要部分做一个简要说明.

探测X射线所用的探测器常用正比计数器,闪烁计数器、固体探测器等；过去常用的盖革计数器,现已被淘汰. 固体探测器因价格高、维护困难，目前还未普遍采用. 现将正比计数器和闪烁计数器分别作一简述:

(1) 正比计数器的结构及工作原理

图 2.2.3 为正比管结构示意图. 它由中心线极(阳极) 与金属管壳 (阴极)组成. 管壳上有X射线入射窗口，窗口材料用铍片作成，里面充氩气或氙气以及少量甲烷等作为工作气体. 计数管工作时，两电极之间加一千伏左右的直流稳定高压. 当X射线光子进入计数器时，将工作气体

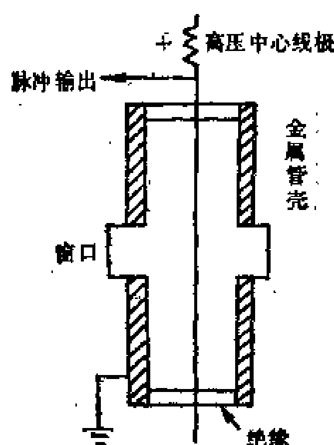


图 2.2.3　正比计数管结构示意图

电离，产生 $P_0\left(=\frac{E_X}{e_i}\right)$对初生电子-离子对,$E_X$ 为X射线光子能量,e_i 为产生一个电子-离子对的平均能量. 电子和离子在两极间电压的作用下加速，使更多的气体原子电离，这样逐级电离下去,形成一次雪崩放电. 设此时到达阳极的电子总数为N，则有 $N=GP_0=G\frac{E_X}{e_i}$, G 称为气体放大因数. 对于给定的计数器,在同一工作电压下,G 和 e_i 基本上为常数,故 $N\propto E_X$，即输出的脉冲幅度近似正比于X射线光子能量.

(2) 闪烁计数器的结构及工作原理

闪烁计数器主要由铊激活的碘化钠晶体和光电倍增管组成. 当X射线光子被 NaI(Tl)晶体吸收时产生光电子、俄歇电子及碘的标识辐射等,它们都能将铊激发,在铊回到基态时,发射出可见光子群. 这些光子投射到光电倍增管的光阴极上时,产生N个光电子,经过多次放大后，倍增电极产生一个输出脉冲,幅度为P. 由于N近似正比于X射线光子能量,故脉冲幅值P与X射线光子能量近似成正比.

(3) 计数损失及其校正

无论是闪烁计数器还是正比计数器都不可能有太高的计数率，否则将产生漏计. 对于正比

计数管，吸收一个X光子形成一次雪崩放电，并输出一个相应的脉冲，但因正离子质量大，速度不及电子快，于是正离子在阳极丝附近形成正离子套，降低了计数管内的电场梯度．当电压值降低到产生电离的阈值以下时，若有另一X光子进入，就不会产生相应电脉冲，因而发生漏计．只有当正离子套消失，才能恢复计数．对于闪烁计数器，因光阴极发射光电子后，产生具有一定寿命的正离子，形成正电场，将影响光电子逸出，此时若有另一X光子射入，将不会产生相应的脉冲，只有在正离子消失后，才能恢复计数．

正比计数器的计数率超过 $10^5 s^{-1}$ 或闪烁计数器的计数率超过 $2\times10^5 s^{-1}$ 时，要用公式 $N_{真}=\frac{N_{测}}{1-\tau N_{测}}$ 进行计数损失校正，式中 $N_{真}$ 为进入计数管的X光子数，$N_{测}$ 为被记录的光子数，τ 为计数管的分辨时间（或死时间）．为避免繁琐的的修正，通常调整光源，使其计数率不超过上述数值．

（4）脉冲高度分析器

由前面讨论已知，探测器输出脉冲高度近似正比于X光子能量．衍射束含有来自连续谱的高次谐波、X射线荧光以及其他杂散散射，这些有害辐射都可利用脉冲高度分析器进行甄别并加以剔除，以达到改善峰背比和提高测量准确度的目的．

脉冲高度分析器由上下甄别器和反符合电路组成．其原理如图 2.2.4 所示．图中 V_1、V_2 和 V_3 的矩形脉冲同时触发甄别器 1 和 2，每个甄别器均设有一个预选电压旋纽．设甄别器 1 的预选电压为 V_{D_1}，那么凡是幅值超过 V_{D_1} 的脉冲（如图中的 V_2、V_3）均可触发甄别器 1，于是输出两个和 V_2，V_3 相应的脉冲；若选取甄别器 2 的预选电压为 V_{D_2}，它可让 V_3 通过，则甄别器 2 输出一个与 V_3 相应的脉冲．反符合电路接收由甄别器 1 和 2 来的脉冲，凡是共有的脉冲不能输到下一级，结果只有 V_2 输出到下一单元，因此 V_2 的幅值一般介于 V_{D_1} 和 V_{D_2} 之间．通常把 V_{D_1} 叫做基线电压，$\Delta V_D=V_{D_2}-V_{D_1}$ 叫窗宽电压．图中的 V_1 幅值因低于基线电压 V_{D_1} 而不能触发甄别器 1 并被消除，V_3 因同时触发甄别器 1 和 2，在反符合电路中被消除．因此利用脉冲高度分析器可以从复杂的谱中选取一定范围的脉冲加以记录．

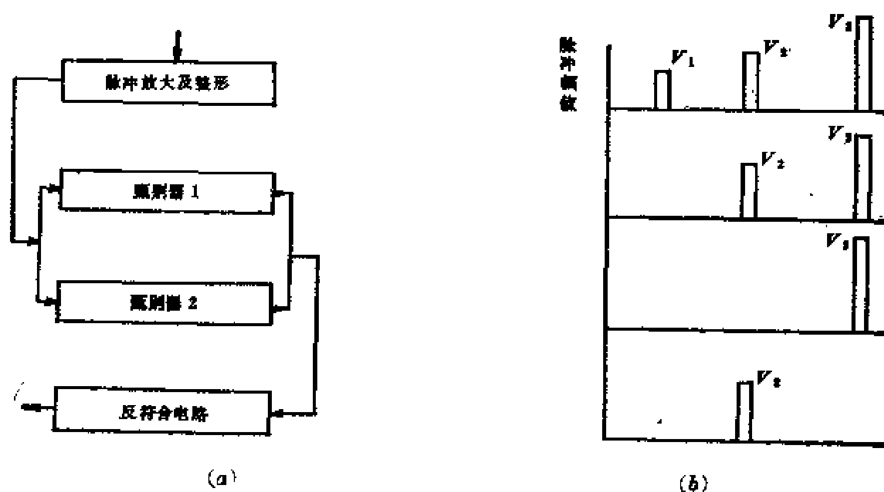


图 2.2.4　脉冲高度分析器及选择原理

(5) 定标器和计数率计

定标器通常用在阶梯扫描测量中. 从脉冲高度分析器来的脉冲输入定标器，记录一段时间间隔内的脉冲数，用数码管显示出来，同时也输入打印机打印出来. 定标器工作方式有两种，一是定时计数，另一是定数计时，前者是测量预选时间内的累积光子数，后者是测量到达预选光子数所花时间，都可表示入射X射线强度(单位时间内的光子数)的大小.

计数率计是一种能够连续测量强度的装置，它把一定时间间隔内的脉冲数累积起来对时间求平均，并以电流或电压的形式从表头上读出. 同时将电流或电压信号输入平衡记录仪并绘成曲线，曲线的高度表示X射线的强度，曲线上的另一坐标代表衍射角 2θ.

2.2.2 衍射仪主要实验参数的选择

正确的实验应尽可能得到正确的强度与衍射角、好的角分辨、准确的峰形和好的峰背比. 要同时达到上述要求在一般衍射仪上是有一定困难的，为此只能依实验课题的具体要求对实验参数作适当选择. 现将影响测量结果的几个主要实验参数作一简要介绍.

1. X射线取用角 α

X射线管焦斑一般为长条形. 通常的X射线管焦斑为 1×10 mm，长轴方向平行于测角台转轴. 以焦斑所在平面为一个面，焦斑长轴与测角台转轴确定的平面为另一个面，两面的交角称为取用角 α，如图 2.2.5 中的 $\angle OO'O''$. 若焦斑宽为 W'，则在点 O 处看焦斑，其表观宽度为 $W'\sin\alpha$. 取用角 α 越小，角分辨越好，但强度则大大降低；过大地取用角 α，强度增加并不很大，但角分辨明显变坏. 根据实验课题的要求不同，通常 α 取 $3^\circ\sim6^\circ$.

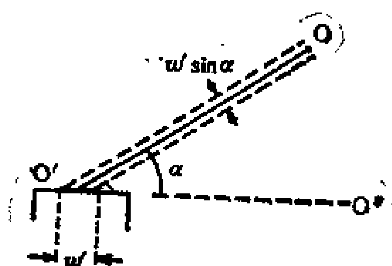


图 2.2.5 取用角 α 的定义

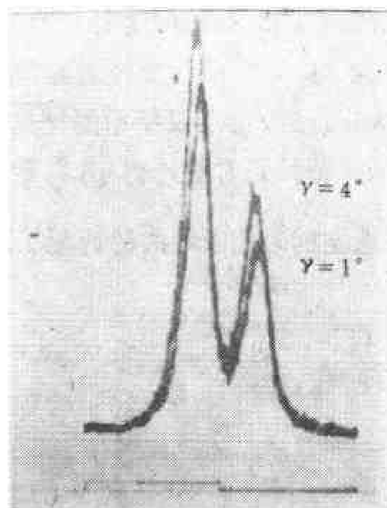


图 2.2.6 水平发散角 γ 的影响

2. 水平发散角 γ

试样架在水平方向宽度通常为 20 mm，过大的发散狭缝将使入射X射线打在试样之外，因此必须近似地满足 $A=R\gamma/\sin\theta$ 的关系，其中 R 为测角台半径，A 为被照射试样宽度，γ 为水平发散角，2θ 为衍射角. 由上式可知，为避免X射线照射到试样之外，在 θ 角很小时，必须选用较小的 γ 角. 为了提高大角衍射强度，在 θ 角大时，选用较大的 γ 角.

由于衍射仪采用的是平板试样，并不满足聚焦条件，γ 角愈大，偏离聚焦条件愈严重，使峰形宽化，且衍射峰形向低角方向移动（参看图 2.2.6）．当要求提高角分辨率、准确测量峰位置时，应选用较小的 γ 角，此时的强度则必然降低．

防散射狭缝 SS 与发散狭缝 DS 要配对使用，二者的角宽度应当相同．

3. 接收狭缝 RS 对测量结果的影响

宽的接收狭缝通过的X射线多，但引起峰对称宽化，部分靠近的衍射峰甚至发生重叠，分辨率变坏，峰背比降低，对测量衍射线条的位置和强度不利．图 2.2.7 表示 RS 的宽度对衍射峰值强度 I_P、背底强度 I_B、峰背比 I_P/I_B 和峰半高宽 W 的影响．实验测定曲线见图 2.2.8

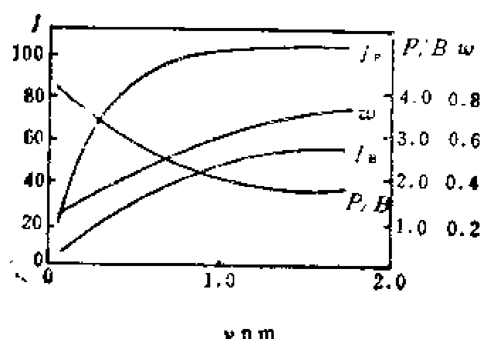


图 2.2.7 接收狭缝宽度 v 对峰值强度 I_P、背底 I_B、峰背比 P/B 和半峰宽 W 的影响

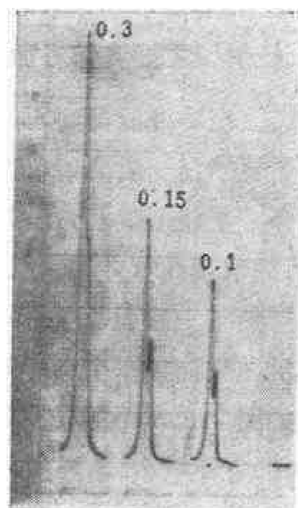
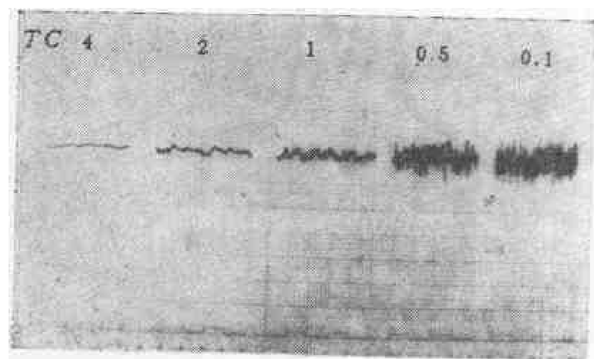


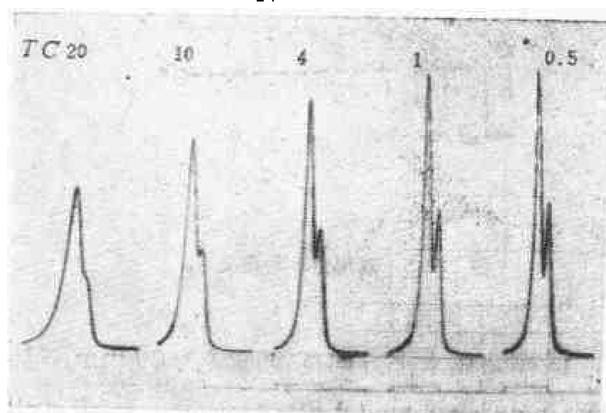
图 2.2.8 接收狭缝对峰形的影响

4. 时间常数 TC 和扫描速度 ω 对测量结果的影响

在使用计数率计时，记录仪指示的计数率是在一定时间间隔内的平均强度．时间间隔通常用时间常数来表示．若时间常数选得小，即平均的时间间隔取得小，便能够准确反映强度的变化．但另一方面，在选定的时间 TC 内的计数 N，有相对标准误差 $\varepsilon=\frac{\sqrt{N}}{N}$．若计数率相同，小的时



(a)



(b)

图 2.2.9 时间常数的影响：
(a) 时间常数 TC 对衍射背底的影响　(b) 时间常数 TC 对衍射峰形的影响

间常数 TC 将引起大的相对误差 ε，记录曲线上的抖动起伏变化大，造成识别弱峰的困难，如图2.2.9所示. 若TC选得太大，则平均的时间间隔长，对测量强度的变化反映不灵敏，记录下的强度变化明显落后于实际强度的变化（滞后效应），这时将出现图 2.2.9(b)所示的峰高下降、峰形不对称宽化和峰位置向扫描方向移动等现象. 2θ扫描速度ω对峰形的影响示于图 2.2.10. 由图可见，ω和 TC 对峰形及测量结果的影响是相同的. 因此，常用二者的乘积来估计这种影响：当$\omega\cdot$TC 增加时，会使峰高降低、半峰宽增加、峰位置向扫描方向移动，但累积强度基本上不受$\omega\cdot$TC 的影响.

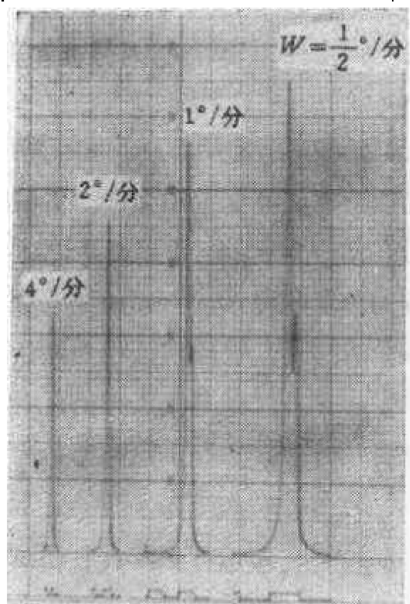


图 2.2.10 扫描速度ω对衍射峰形的影响

合适的$\omega\cdot$TC 通常还与接收狭缝宽度ν结合起来考虑：在一般的实验中，选取$\omega\cdot$TC 的一般原则是使之稍小于接收狭缝转过自己的宽度所需要的时间ΔT的一半，因 $\Delta T=\frac{\nu}{\omega}$，所以 TC 要稍小于$\frac{30\nu}{\omega}$秒，这里$\omega$以 °/min 表示.

2.2.3 衍射仪用的试样制备与常用测量方法

1. 试样制备

试样形状可以为板状、条带状，但最好是制成粉末压块. 试样制备是一件十分细致的工作，根据分析目的不同，制样时要特别注意以下情况：如果是测定试样的晶粒度、点阵畸变等，在制样中要保证不改变原来的物理状态；如果是作相分析，试样粉末要全部过筛，以防止物相含量比例的改变. 制样中不允许化学成分改变，如氧化、烧损等. 粉末粒度最好约为 1～10μm，即过 250 目至 340 目的筛子. 要求具有好的角分辨时试样要薄些；要求具有正确的强度与衍射角关系时试样要厚些. 试样$\frac{3.2}{\mu}\cdot\frac{\rho}{\rho'}\sin\theta$时即可视为无穷厚，其中$\mu$为线吸收系数，$\rho$、$\rho'$分别为整块材料和粉末试样密度. 为避免粘结剂对强度的影响，应尽量不使用粘结剂. 粉末可直接压入试样架. 压时试样表面放细砂纸，压好后砂纸取去. 如果仍有择优取向现象，可用旋转试样附件，将试样围绕试样平面的法线旋转；也可以通过多次制样和测量，取其平均.

2. 常用测量方法

衍射仪的用途极广，用法也很多，这里介绍两种常用测量方法.

(1) 连续扫描法

在进行定性相分析一类的工作时常用此法，即用计数计及记录仪，连续记录试样的全部或一段衍射图. 实验方法是：在预先选定的2θ范围内使试样和计数器臂以 1:2 关系转动，比如使2θ

由 100°～80° 到 20°～10° 作自动扫描，同时使记录仪作自动记录，得到衍射强度(计数率)-2θ角度曲线．作定性相分析时，对强度和角度的准确度要求不太高，可采用大一些的 DS、RS 和小些的TC·ω 以节省实验时间．

(2) 阶梯扫描法

当需要准确测定累积强度、衍射峰的轮廓及其位置时，可以用阶梯扫描法，其步骤是：使用定标器在某一角度 $2\theta_1$ 处测量并记录一段时间内的总脉冲数，然后将探测器移到下一个 $2\theta_2$ 位置作同样的测量和记录，……，如此重复下去．$2\theta_2-2\theta_1$ 称为步宽，现代衍射仪一般设有各种步宽可供实验者选用．在使用阶梯扫描法时，可根据需要采用定时计数法或定数计时法．定时计数法测量是在预置时间 T 内进行的；时间到了，记录系统自动停止计数并输出打印，得到的为累积计数 N．定数计时法是在预置的计数 N 达到后输出计数时间 T．无论是定数计时还是定时计数，均可得到强度$\left(=\frac{N}{T}\right)$．采用定数计时法的优点是有相同的$N$，其测量相对标准误差 $\varepsilon=\frac{\sqrt{N}}{N}$是一致的；采用定时计数法则不能满足这一要求．定数计时法在计数率$\frac{N}{T}$很小时T很大，所以很费时间，这是它的缺点．

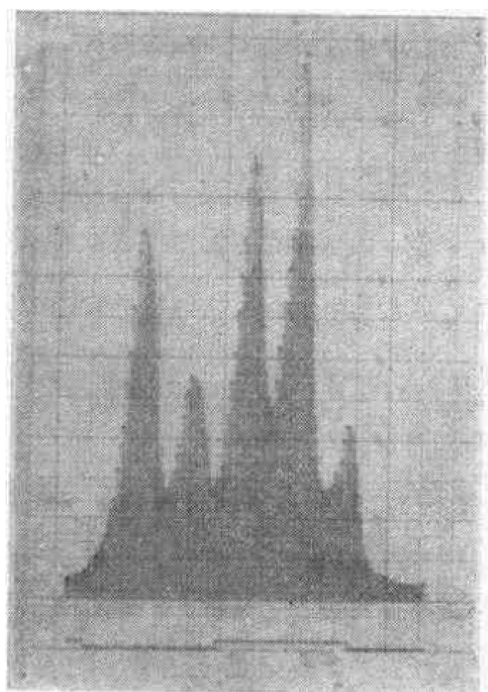


图 2.2.11 阶梯描扫法测定的 α 石英部分衍射图．定时 10 s，步长 0.1°

图 2.2.11 是使用阶梯扫描法测得的石英的衍射强度-衍射角曲线．各 2θ、N、T 均从打印数字中读出．阶梯扫描法测量结果准确．现代衍射仪的阶梯扫描全是自动进行的．当实验参数、实验条件选定后，测量时不再需要实验者干预．

§2.3 物相分析

物相分析的任务是鉴别待测试样由哪些物相组成、各组成相的含量是多少．前者为定性相分析，后者为定量相分析．下面对它们分别加以介绍．

2.3.1 定性相分析原理及方法

每一种结晶物质均有其特定的结构参数，包括点阵类型、晶胞大小、晶胞中原子的种类及其数目与位置等．这些参数在X射线衍射图上均有所反映．单相物质的多晶衍射线条的位置和强度是该物相的特有标志．尽管物质的种类很多，但很少能找到衍射图完全相同的两种物相．

由多相物质组成的试样，所得衍射图是所含单相物质衍射图的简单叠加．根据这一原理，可

以从一多相物质粉末衍射图中将各物相鉴别出来．在鉴定物相时，由未知物相的衍射图测算出各衍射线条的面间距 d 值和相应的相对强度值，把这些实测数据与已知物相的相应数据进行比较，如果两者均相同，则待鉴定的物相就是该已知物相．

大约有 37000 多种晶体的衍射数据已被测定，并由"粉末衍射标准联合委员会"（简称 JCPDS）这个国际组织收集、校订并编辑成卡片集，简称粉末衍射卡片集(PDF 卡)，以前称 ASTM 卡．为了在鉴定物相时快速检索出衍射卡片，又为衍射卡片建立了索引．

1．PDF 卡片的内容

5-0628 MINOR CORRECTION [10]

d	2.82 [1a]	1.99 [1b]	1.63 [1c]	3.258 [1d]	NaCl [7]	[8] ★
I/I_1	100 [2a]	55 [2b]	15 [2c]	13 [2d]	*SODIUM CHLORIDE (HALITE)*	

Rad. CuK_α λ 1.5405	*Filter* Ni		
Dia.	*cut off*	*coll.*	
I/I_1 *G. C. DIFFRACiOMETER*	*dcorr. abst*		
Ref. SWANSON AND FUYAT.			
NBS CIRCULAR 539. *VOL.* II-41 (1953)			[3]
Sys. CUBIC	*S. C.* O_h^5—$Fm3m$		
a_0 5.6402 b_0	c_0	*A*	*C*
α β	γ	*ZA*	
Ref. IBID.			[4]
$\varepsilon\alpha$	$n\omega\beta$ 1.542 $\varepsilon\gamma$	*Sign*	
2V D_x 2.164	*mp*	*Color Colorless*	
Ref. IBID.			[5]
AN ACS REAGENT GRADE SAMPLE RECRYST ALLIZED TWICE FROM HYDROCHLORIC ACID.			
X-RAY PATTERN AT 26°C.			
REPLACES 1-0993, 1-0994, 2-0818			[6]

dÅ	I/I_1	hkl	dÅ	I/I_1	hkl
3.258	13	111			
2.821	100	200			
1.994	55	220			
1.701	2	311			
1.628	15	222			
1.410	6	400			
1.294	1	331			
1.261	11	420		[9]	
1.1515	7	422			
1.0855	1	511			
0.9969	2	440			
0.9533	1	531			
0.9401	3	600			
0.8917	4	620			
0.8601	1	533			
0.8503	3	622			
0.8141	2	444			

图 2.3.1　粉末衍射卡

为了更好的利用粉末衍射卡，我们对它的内容作一扼要介绍．

图 2.3.1 是这种卡片中的一张。为叙述方便，我们将卡片分成 10 个栏目，并用 [1a]，[2a]，……[10a] 加以标明．

[1a]、[1b]、[1c] 栏载 $2\theta<90°$ 的三根最强衍射线条的面间距 d 值，[1d] 栏载试样的最大面间距值．

[2a]、[2b]、[2c]、[2d] 栏载上述四根线条的相对强度，以最强线为 100．

[3] 栏载收集卡片数据的实验方法和条件，其中

Rad——所用辐射(如 Cu$K\alpha$、Mo$K\alpha$ 等)；

λ——所用辐射波长；

Filter——滤光片物质，说明中用 mono 时表示用单色器；

Dia——圆筒相机内径，如用 Guinier 则表示用纪尼叶相机；

Cut off——表示用仪器能测出的最大面间距值；

I/I_1——测量相对强度的方法，如 Diffractometer 表示衍射仪法，Microphotometer 表示测微光度计法，Visual 表示目测法.

[4]栏载试样的晶体学数据，如所属晶系、空间群、点阵参数、晶胞内化学式单位及其数目等.

[5]栏载试样物理学性质，如折射率、密度、熔点和颜色等.

[6]栏载试样的其它资料，如化学成份、热处理制度等.

[7]栏载试样的化学式及名称，化学式之后常有数字和大写字母. 在这种情况下，化学式在括号内，后面的数字表示晶胞内的原子总数，大写字母表示该物质的所属晶体点阵，14 种晶体点阵分别用 14 个字母代表. 如符号($Cr_{23}C_6$)116 F 代表铬的碳化物，这种碳化物每个晶胞内共有铬和碳原子 116 个，即晶胞内有 116/(23+6)=4 个化学式单位(分子)，符号F 表示 $Cr_{23}C_6$ 为面心立方点阵.

[8]栏的下一行载矿物学名称或俗名. [8]栏右上角可能有符号，它们的含义分别为：★表示数据可靠性高；i 表示数据比无符号卡片的数据质量要高，但不及有星号的；○表示数据可靠性差；C 表示数据由计算得到

[9]栏载各衍射线条的面间距 d 值、相对强度 I/I_1 值和衍射指数 hkl值.

[10]栏载卡片号码. 卡片分装在盒子内. 卡片号码由两组数据组成. 第一组数值表示该卡片所存放盒子的号码，第二组数值是该盒内卡片的顺序号码，如 11-211 表示第 11 盒内的第 211 张卡片.

2. 索引

在鉴定物相时，为了迅速从 37000 多张卡片中检索出所需的待分析物相的卡片，可使用卡片索引. 索引有三种，即字母索引、哈那瓦特数字索引和芬克索引. 现对前两种分别作一一介绍.

(1) 字母索引

字母索引是将粉末衍射卡片中物质的英文名称按字母顺序编排而成的. 其栏目如下：名称、化学式、最强线的 d 和 I/I_1 以及卡片号码. 强度值置于 d 值右下角，最强线为 10，用 × 表示.

为了查找方便，一种物质在字母索引中可能不止出现一次，此时物质英文名称的几个关键词轮换出现在第一位置.

研究者如果知道试样的名称，或者初步估计试样可能是某种物质，就可用字母索引查找出卡

片，并与实验测定的数据进行比较以鉴定物相.

(2) 哈那瓦特(Hanawalt)数字索引

数字索引是按粉末相中 $2\theta<90^\circ$ 的三条最强衍射线的 d 值编排线的，用以根据衍射图检索卡片，其格式如下：

$2\theta<90^\circ$ 的三根最强线	其余五根次强线	试样化学式	试样卡片号码
2.04_7 2.12_5 1.81_6	1.74_6 1.21_6 1.18_6 1.16_6 2.30_4	$(Or, Fe)_7C_3$	5-720

此索引采用哈那瓦特组合法，即将面间距 d_1 处于某一范围内的最强线归入一组，例如 d_1 值在 2.14～2.10 之间为一组，2.09～2.05 为一组等. 全索引共分 51 组，按面间距从大到小顺序排列，组的面间距范围在每页的顶部标出. 每一组内则按第二根强线的面间距 d_2 减小的顺序排列，而 d_2 值相同的几列又按 d_1 值递减的顺序排列. 考虑到强度还可能受其它因素的影响，在编排时索引使三根最强线的每一条均在条目中的第一条线位置出现，故每种物相在索引中的不同部位通常出现三次.

3. 定性物相分析过程

前面已经指出，物相定性分析就是将待测物相的衍射数据与粉末衍射卡上的数据相对照. 为此要用德拜照相法或衍射仪法测算出试样的 d 值和 I/I_1 值. 物相鉴定可按如下步骤进行：

① 选取 $2\theta<90^\circ$ 的三根最强线和五根次强线，并按强度递减次序列成表；

② 按最强线 d_1 值找到索引中对应的组；

③ 按次强线面间距 d_2 值找到与此数值接近的几列；

④ 检查这几列数据中的第三个 d 值是否与待测试样的数据相符合，如果某一列或几列与其符合，再查第四、第五个等等，一直到 8 条线的数据符合；

⑤ 取出卡片与待测试样数据对照，如果完全符合，鉴定即告完成.

试样为多相物质时，则可检出某一相的线条加以扣除，再整理余下的线条，重新计算相对强度. 再重复①～⑤检索步骤，直至所有衍射线条都有归属.

由于存在实验误差，允许 d 及 I/I_1 与卡片数据稍有偏差；特别是强度受实验条件影响较大时，偏差可以大一些.

多相物质往往出现线条重叠. 若将重叠作为最强线，将找不到与之符合的卡片，必须重新假设和检索. 在复杂的相分析时，须经多次反复假设和检索才能成功.

2.3.2 定量相分析

在定性相分析完成后才可进行定量相分析. 方法很多，我们只对目前最流行的 K 值法作简单介绍.

粉末衍射强度(2.1.7)式可写成：

$$I=BCA(\theta)V, \tag{2.3.1}$$

式中 $$B=\frac{L}{16\pi R}I_0\frac{e^4}{m^2c^4}\lambda^3,\quad c=N^2nF^2\frac{P(\theta)}{\sin^2\theta\cos\theta},\quad e^{-2M}$$

各量的物理意义与第一节给出的一样. 设试样中第 j 相的体积为 V_j,密度为 ρ_j,则其重量 $W_j=\rho_jV_j$. 若试样总重量为 W,则有 $V_j=\frac{W}{\rho_j}X_j$,X_j 为第 j 相的重量份数. 对衍射仪记录的衍射图来说,$A(\theta)=\frac{1}{2\mu}$,则 j 相中被选定衍射线的强度为:

$$I_j=BC_j\frac{W}{2\mu}\cdot\frac{X_j}{\rho_j}. \tag{2.3.2}$$

这个式子为定量分析的基本公式.

当用 K 值法测定 j 相含量时,要往重量为 W_0 的待测试样中加重量为 W_S 的标准物质 S. S相和 j 相在混合试样中的重量分量分别为:

$$X_S=\frac{W_S}{W_S+W_0},\qquad X_j=\frac{W_j}{W_S+W_0}.$$

设 S 相和 j 相被选定衍射线的强度分别为:

$$I_j=BC_j\frac{X_j}{\rho_j}\cdot\frac{W_S+W_0}{2\mu},\quad I_S=BC_S\frac{X_S}{\rho_S}\frac{W_S+W_0}{2\mu}.$$

将上两式求比值得:

$$\frac{I_j}{I_S}=K_S^j\frac{X_j}{X_S}, \tag{2.3.3}$$

其中 $$K_S^j=\frac{c_j}{c_S}\cdot\frac{\rho_S}{\rho_j}.$$

实验可测出 I_j、I_S,而 X_S 是已知的,K_S^j 可事先用已知含量的 j 相和 S 相样品测算出来. 故 X_j 可通过式(2.3.3)计算得到.

由 K_S^j 的表达式可知,它的大小与标准物质的加入量及其他组元的存在无关,只与两组元的性质、所选用衍射面的反射本领、衍射角 2θ 及入射波长有关;当这些相关条件不变时,K_S^j 为常数,具有通用性.

无论是测定试样含量或 K 值,都要对试样进行充分的混合和研磨,并多次重复制样和测量,求取平均值.

K 值法是一种对比测量方法,保证测定 K 值和强度时的实验条件及试样粒度和结晶完整性等方面的一致性,是测量成功的关键.

§2.4 精确测定点阵参数法

点阵参数是晶体结构的基本数据. 精确测定点阵参数有其理论和实际意义. 如测定平衡图固溶体区相界、溶剂中固溶杂质含量、金属宏观残余内应力、晶体密度、热膨胀系数和半导体元件的掺杂程度等,都需要应用精确测定点阵参数法.

精测点阵参数法有多种,下面列出一些主要方法及它们可能达到的精度:

方法		精度
粉末法	德拜照相法	2×10^{-5}
	衍射仪法	1×10^{-5}
单晶法	Bond 试样衍射位置角度差法	0.5×10^{-6}
	转晶法	5×10^{-6}
	衍射仪法	1×10^{-5}
	双晶法	1×10^{-6}
	X 射线干涉仪法	1×10^{-7}

其中，以粉末法最为常用．随着衍射仪的普及，用粉末衍射仪法者愈来愈多．故本书以此为例来讨论精确测定晶体点阵参数的方法．

2.4.1 衍射峰位 $2\theta_m$ 的确定

确定峰位 $2\theta_m$ 之前，首先用洛伦兹-偏振因数去除相应 2θ 角处的强度，得到校正后的 $I(2\theta)$-2θ 曲线．确定峰位通常可用抛物线法、弦中点法或弦中线法．

1. 抛物线法

校正后的 $I(2\theta)$-2θ 曲线顶部轮廓通常为一抛物线．以抛物线顶点的 $2\theta_m$ 作为确定峰位的方法称为抛物线法．这个方法的步骤是：在抛物线顶部选取等角间隔的三个点 $(2\theta_1, I_1)$、$(2\theta_2, I_2)$和$(2\theta_3, I_3)$，将这三个点坐标代入其轴线平行于纵坐标轴的抛物线方程 $(2\theta-2\theta_m)^2=P(I-I_m)$中，可得顶点角度

$$2\theta_m=2\theta_1+\frac{3a+b}{2(a+b)}\cdot\Delta, \tag{2·4·1}$$

式中 $\Delta=2\theta_2-2\theta_1=2\theta_3-2\theta_2$，$a=I_2-I_1$，$b=I_2-I_3$．这种方法用于宽化的衍射峰峰位测定最合适．

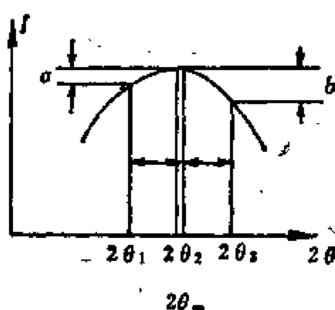


图 2.4.1 抛物线法定峰位

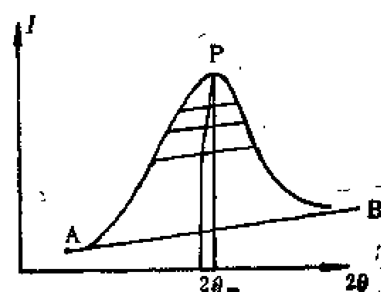


图 2.4.2 弦中点法定峰位

2. 弦中点法和弦中线法

在衍射轮廓线峰值强度$\frac{1}{2}$或$\frac{2}{3}$处绘一条平行于背底(即图 2.4.2 中的基线 AB) 的弦．以弦的中点处角度 $2\theta_m$ 作为峰位的定峰位法称为弦中点法．

在强度$\frac{1}{2}$、$\frac{2}{3}$、$\frac{3}{4}$等处各绘一弦，取它们中点联线并外推到与轮廓线顶部相交，以交点P处的角度 $2\theta_m$ 作为峰位的定峰位法称为弦中线法．

2.4.2 误差的来源

用上述方法确定的峰位还不能说就是布喇格角，因为存在系统误差和偶然误差．对后者可通过多次测量来消除，对前者则需探明其来源并采用相应的办法加以消除或者部分消除．这里我们主要从消除误差的角度来讨论系统误差的来源．

1．第一类，可通过实验方法加以消除的误差

（1）测角台零度未调准或2:1失调，可引起各衍射峰出现恒定误差．这时可对测角台进行仔细调零，并用标准试样进行校正来消除．

（2）连续扫描时，峰位有滞后效应；若实验参数选择不当测滞后更为严重．这可用恰当选取实验条件，或阶梯扫描法测量去消除．

（3）测角台转动齿轮有间隙．这可用正、反双向扫描取其平均的方法来消除误差．

2．第二类，可通过衍射角外推加以消除的误差

（1）试样表面偏离测角台轴．这将导致衍射线峰位发生偏差PP′（图2.4.3）．它引起的衍射角误差

$$\Delta(2\theta_1)=K_1\sin 2\theta,$$

K_1 为常数．

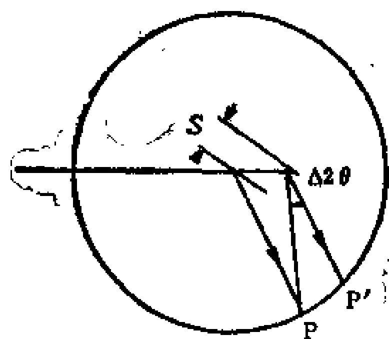


图 2.4.3 试样偏心引起的误差

（2）试样吸收．吸收导致的 2θ 偏离与试样表面偏离产生的效果相似，这时有

$$\Delta(2\theta_2)=K_2\sin 2\theta,$$

K_2 为常数．

（3）平板试样聚焦不完善．这个原因引入的误差

$$\Delta(2\theta_3)=K_3\sin 2\theta,$$

K_3 为常数．

上述三个原因形成的总误差

$$\Delta(2\theta)=(K_1+K_2+K_3)\sin 2\theta=K\sin 2\theta, \tag{2.4.2}$$

K 为常数．这类误差可用下面介绍的图解外推法加以消除．

3．第三类，可用外推法部分消除的误差

这一类误差主要来自入射X射线与反射X射线的轴向发散度．设衍射仪使用双梭拉狭缝，狭缝张角为Δ．根据文献[4]有

$$\frac{\Delta d}{d}=-A\Delta^2+B\Delta^2\cot^2\theta, \tag{2.4.3}$$

式中 A、B 为与实验有关的常数．误差项 $B\Delta^2\cot^2\theta$ 可通过外推法来消除．由于 $\theta>65°$ 时，$\cos\theta\approx\cot\theta$，故误差项 $B\Delta^2\cot^2\theta$ 可并入式2.4.2中．误差项 $(-A\Delta^2)$ 可用文献[6]设计的方法来测定，这个误差项比较小，一般的工作可不考虑．

粉末衍射仪法可能达到的精确度为 1×10^{-5}，因此还需考虑折射修正、温度修正. 读者可参看本章参考书目，这里不再介绍这些修正.

2.4.3 消除误差的图解外推法

消除误差的数据处理方法有多种，这里介绍较简单、常用的图解外推法. 设我们所研究的是立方晶体，对布喇格公式微分则有

$$\frac{\Delta d}{d}=\frac{\Delta a}{a}=-\cot\theta\Delta\theta \tag{2.4.4}$$

这个式子说明，θ 越大，Δa 愈小，即用高角衍射线求得的点阵参数较精确，当 $\theta=90°$ 时，$\Delta a=0$. 由于实验无法测得 $\theta=90°$ 的衍射线，故可采用图解外推法. 现将前述样品偏心、试样吸收、平板试样聚焦不完善和轴向发射度引起的部分误差 $\Delta\theta$ 代入式(2.4.4)，考虑到前三种是主要的，而且在 $\theta>60°$ 时 $\cot\theta\approx\cos\theta$，可得

$$a_{测}=-Ka_c\cos^2\theta+a_c,$$

K 为常数，a_C 为所求的真实值. 用布喇格定律算出衍射峰对应的 $a_{测}$ 值和相应的 $\cos^2\theta$ 值，以 $a_{测}$ 为纵坐标，$\cos^2\theta$ 值为横坐标，在一张坐标纸上绘制 $a_{测}$-$\cos^2\theta$ 图，得到的应是一条直线. 将直线外推延伸至与纵坐标轴相交，则交点处的纵坐标为所求的 a_c 值.

对于非立方晶系，点阵参数不止一个，利用外推法就不那么直接了，一个较好的办法是逐次近似法，这里不再作介绍了，可参阅本章参考书.

§2.5 晶体取向的测定

在晶体的研究和实际生产中，测定其晶面或晶向与外形的取向关系有时是必要的. 晶体取向的测定有各种方法，就衍射法来说，有劳厄照相法和衍射仪法. 本节介绍衍射仪法. 关于劳厄法可阅读本章参考书.

2.5.1 衍射仪法测定晶体取向

用衍射仪法测定晶体取向用的是标识辐射，并已知晶体结构参数，例如已知晶面间距. 测量方法有多种. 这里我们仅介绍对衍射仪测角台 θ 轴和 2θ 轴能分别单独转动并配用一维旋转样品台的测量方法.

设被测样品晶体属立方系，要求出{111}、{110}、{100}反射面法线与晶体外形的角关系. 根据(111)面面间距和所用的标识辐射的波长，计算出 θ_m 衍射角，并将探测器固定在 $2\theta_m$ 角位置上，脱开 2θ 连动，并将试样一个表面与旋转样品台面贴紧，启动衍射仪，反复缓慢转动旋转样品台面和 θ 轴，使探测器接收到衍射线束，并使其计数强度达到最大值. 根据布喇格定律，此时应满足如图 2.5.1 所示的几何关系. 图中 ON 为晶体外表面法线，ON′ 为晶面族(111)法向，ON、ON′ 所确定的平面与衍射仪圆共面. 根据衍射仪的设计原理，如果(111) 晶面与外表面平行，则 θ 轴所示的位置即为 F 的角度. 但在图示情况下，晶体外表面与晶面 (111) 夹角为 ∠N′ON. 要使

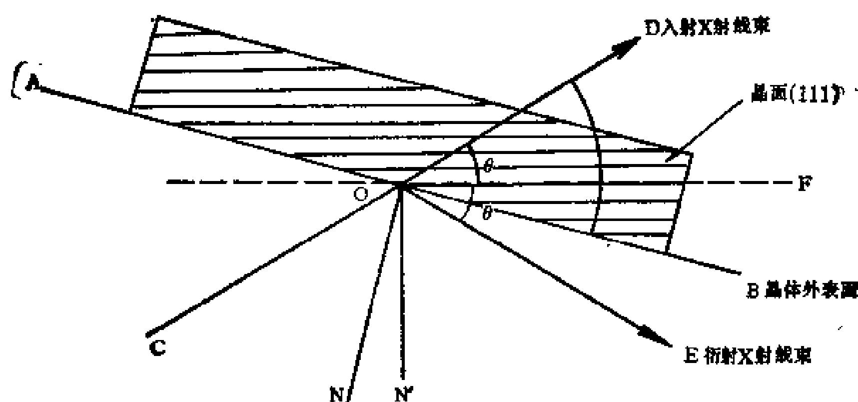


图 2.5.1 晶体发生布喇格反射时晶面法线、外表面法线的几何关系

其满足布喇格定律，须将 θ 轴由 F 位置转到 B 位置，且有 $\angle NON'=\theta'-\theta$，$\theta'$ 为 θ 轴指示角位置，θ 为计算值．此时在晶体表面上作一与衍射仪圆面平行的直线，设为 AB，并把它当作晶体外形棱边．由于 AB 与 ON 垂直，故与(111)晶面法线夹角为 $90°-(\theta'-\theta)$．这样晶体的(111)与晶体外形夹角取向关系就确定了．

用同样的办法可测定{100}晶面法线与外表面法线的另一夹角．

取一张描图纸盖在吴氏网上，以试样表面为投影面，作反射面(111)的极射投影，并标出晶体 AB 棱的坐标，如图 2.5.2 所示，图中中心 N 点为外表面法线，N′点为晶面(111)极射投影点，L′L 为AB 棱的极射投影，且 NN′L (及 L′)均在吴氏网的同一赤道上．

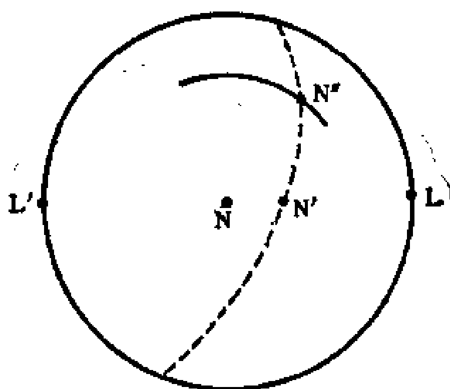


图 2.5.2 晶体取向的极射投影方法示意图

由立方系晶体夹角关系可知，{111}与{100}夹角为 54.7°．{100}与外表面夹角测出后，(100)的极射投影可这样来进行：以吴氏网的中心为心，作半径等于(100)面与外表面法线的夹角的圆弧，然后心对心地在吴氏网上转动极射投影图，使这圆弧与包含(111)极射投影点 N′的大圆相交于N″，并使 N′与 N″的夹角为 54.7°，则 N″点就是(100)面的极射投影点．可用类似的办法来确定(110)的极射投影点．这样晶体主要晶面与外形空间的取向关系就确定了．

需要说明，在样品台上装一精密三元测角器，而不必分动 θ 轴，同样可进行晶体取向测定(请参阅本章参考书)．

值得指出的是衍射仪测定晶体取向时，已不完全满足衍射设计时的聚焦条件，为此在测量工作中可采用小的发散狭缝或针孔狭缝．

利用衍射仪法测定晶体取向既简捷又迅速，测量准确度比劳厄照相法高，适合于进行大量的测定工作．但是衍射仪法没有底片作永久性记录，因此在研究工作中，用劳厄照相法测定晶体取向仍有它不可取代之处．

§2.6 X射线衍射貌相术

利用近完整晶体中完整区与缺陷区对X射线衍射的强度差别来显示晶体内缺陷及其形状、分布和数量等情况的技术称为X射线衍射貌相术.

早在1931年布喇格就提出用貌相术来观测晶体亚结构的方法，但一直进展不大. 到五十年代末期，Lang提出了透射貌相术. 应用这种技术可以观察到单个位错的走向，引起了人们的兴趣，促使貌相术的理论和实验技术得到较大的进展. 目前这一技术已广泛应用在半导体、激光和红外等方面的材料研究和生产上，成为研究近完整晶体内缺陷的一种主要工具.

在这一节中我们讨论X射线衍射貌相图的成象原理和一些较常用的实验技术. 关于近完整晶体的X射线衍射动力学和它的成象理论读者可参阅本章参考书《固体X射线学(二)》.

2.6.1 貌相图的衍衬成象原理

衍射衬度可分为取向衬度、直接象、动力学象、相移衬度和中间象五种. 本节只介绍常用的前二种的成象原理，后三种读者可参阅《固体X射线学(二)》第八章.

1. 取向衬度

晶体样品内各部分取向略有不同产生的衍射衬度称为取向衬度. 单晶体内的嵌镶结构、亚晶粒和弯晶等亚结构都使晶内两相邻区域间存在取向差. 它们在发散度小于或接近于这取向差的单色X射线照射下，若其中一个区域处于布喇格反射位置，发生衍射，则另一相邻区域将不发生衍射或衍射强度较弱，因而造成衬度.

2. 缺陷的直接象

完整晶体动力学衍射线束角宽度只有几秒弧，故不管入射X射线束的发散度有多大（通常为数分弧以上)，它只衍射其中数秒弧范围内的入射线束，其余部分不被衍射. 可是晶体中的缺陷区，由于存在应变场，反射面发生弯曲或面间距局部改变甚至两者兼有之，这就使得入射线束的“两翼区”也被部分衍射，因而缺陷区比完整区衍射了较多的入射能量，衍射强度比完整区的衍射为强. 一般完整区衍射在貌相图上产生均匀无衬度的灰色背底，缺陷区衍射则在灰色背底上产生较黑的象. 这种衍衬象是产生它的缺陷应变场直接反射入射X射线形成的，在形貌上有对应关系，故称为直接衬度或直接象.

晶体内产生直接象的缺陷主要是位错、杂质分凝和沉淀、生长带及应变场等. 总之一切在晶体内局部区域造成点阵畸变的缺陷都会在貌相图中产生衬度. 层错不改变晶体的取向和点阵常数，故不产生直接象. 现举位错为例来说明直接象的产生.

晶体内的缺陷是一部分晶胞不同程度地偏离了完整晶体的正常位置 $\boldsymbol{r}_j$ 引起的，可引入一个表征缺陷存在的位移矢量 $\boldsymbol{R}$ 来表示. 由衍射理论可知，完整晶体的衍射振幅

$$E_c = FE_e\sum_j \exp[\mathrm{i}(2\pi\boldsymbol{g}+\Delta s)\cdot\boldsymbol{r}_j] = FE_e\sum_j \exp[\mathrm{i}\Delta s\cdot\boldsymbol{r}_j], \tag{2.6.1}$$

式中 $\boldsymbol{g}$ 为倒易矢量，Δs 为晶体偏离布喇格位置的偏离矢量，衍射矢量 $\boldsymbol{s}=2\pi\boldsymbol{g}+\Delta s$. 现在由于

缺陷的存在，晶胞的位矢由 $\boldsymbol{r}_j$ 变为 $\boldsymbol{r}_j+\boldsymbol{R}$，因而衍射振幅就变成：

$$E'_c=FE_e\sum_{j}\exp[i(2\pi\boldsymbol{g}+\Delta s)\cdot(\boldsymbol{r}_j+\boldsymbol{R})],\tag{2.6.2a}$$

因 $\exp[2\pi i\boldsymbol{g}\cdot\boldsymbol{r}_j]=1$，而 Δs 和 $\boldsymbol{R}$ 都很小，故可近似地认为 $\exp[i\Delta s\cdot\boldsymbol{R}]=1$，于是

$$F'_c=FE_e\sum_{j}\exp[i\Delta s\cdot\boldsymbol{r}_j]\exp[2\pi i\boldsymbol{g}\cdot\boldsymbol{R}].\tag{2.6.2b}$$

比较(2.6.2b)式与(2.6.1)式可见，缺陷位移$\boldsymbol{R}$使衍射振幅公式中增加了一个因子$\exp(2\pi i\boldsymbol{g}\cdot\boldsymbol{R})$衍射强度由于增加了一个位相角$\alpha=2\pi\boldsymbol{g}\cdot\boldsymbol{R}$ 而发生了变化. 通常把 $\exp(2\pi i\boldsymbol{g}\cdot\boldsymbol{R})$ 称为缺陷位相因子.

我们知道，位错是用柏氏矢量 $\boldsymbol{b}$ 来表征的. 晶胞位移 $\boldsymbol{R}$ 比例于 $\boldsymbol{b}$，故 $\boldsymbol{g}\cdot\boldsymbol{R}\propto\boldsymbol{g}\cdot\boldsymbol{b}$. 因此按式(2.6.2b)，衍射矢量 $2\pi\boldsymbol{g}$ 和柏氏矢量 $\boldsymbol{b}$ 的相互关系对位错在貌相图上的衬度有如下影响：

当 $\boldsymbol{g}\perp\boldsymbol{b}$ 时，$\exp2\pi i\boldsymbol{g}\cdot\boldsymbol{R}=1$，位错不产生衬度，即缺陷在貌相图上不出现；

当 $\boldsymbol{g}\parallel\boldsymbol{b}$ 时，位错象衬度有最大值；

当 $\boldsymbol{g}$ 既不平行又不垂直于 $\boldsymbol{b}$ 时，衬度中等.

这三种情况从位错引起的点阵畸变来分析就更清楚、具体. 对螺位错来说，点阵畸变是沿着位错线发生的，径向无畸变. 因此当 $\boldsymbol{g}\perp\boldsymbol{b}$ 即反射面法线与位错线垂直时，点阵畸变只发生在反射面内，它不影响反射面的面间距与方位，故不影响反射强度，即不产生衍射衬度. 当 $\boldsymbol{g}\parallel\boldsymbol{b}$ 时，位错的存在使反射面间距发生改变，且反射面变成弯曲的. 这时缺陷区满足产生直接象的条件，故位错引起直接衬度. 对刃型位错也可作类似分析.

2.6.2 貌相术的实验方法

1. 貌相图照相机

目前设计得比较完善的貌相照相机的水平截面示于图 2.6.1. 由细焦点强光源 F 发射的 X 射线经相距约 250mm的 S_1 与 S_2 两个狭缝后投射到单晶样品C 上. S_1 的缝宽由 0.1 至 0.4mm分成四档，S_2 的缝宽则可微调，用以控制入射线束水平发散度. 单晶试样安装在测角器上，它和通常的测角器一样有六个自由度，以便调整样品取向和被照射部位. 测角器主要转动轴读数准确到

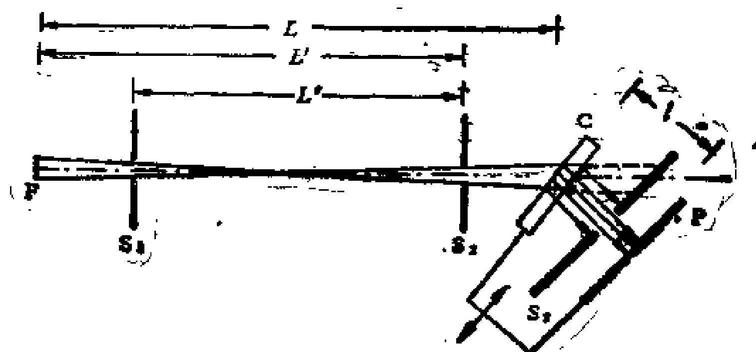


图 2.6.1 貌相照相机水平截面示意图

0.1°，平移准确到 0.2mm．衍射线束通过固定不动的狭缝 S_3 投射到底板 P 上，记录下衍射貌相图．缝宽可调的 S_3 的作用是限制衍射线束截面的水平宽度，在记录背反射线束时可取出．底板盒可绕测角器中心轴转动至透射位置或背反射位置，并可平移到距样品不同距离处，直至 $l \approx 2$mm．样品测角器和底板盒装在同一个平台上，平台用电机驱动作平行于样品表面的往复平移，最大平移距离为 20mm．

2．实验的必备条件

为了摄得高分辨的貌相图，必须具备一定的实验条件和进行必要的实验调节．最主要的实验条件是必须采用细焦斑强 X 射线源和乳胶颗粒细的底板．必须进行的调节主要是适当增加试样至光源的距离和尽可能减小试样至底板的距离(以增大分辨率)，及调节 S_1 和 S_2 的缝宽以消除 $K\alpha_1$ 与 $K\alpha_2$ 同时发生衍射现象，以免产生双重象，降低分辨率．

X 射线管焦斑竖向视高度与貌相图竖向分辨率的关系可利用图 2.6.2 推导出来。焦斑竖向视高度设为 h，其上弧线 PQ 各点发射的 X 射线束在样品反射面上一点 C 的张角设为 β，由弧线PQ各点至 C 点的掠射角相等，设为 θ．由点 C 衍射的线束在底板上产生相应衍射弧线P′Q′．近似地，P′Q′ 的长度 δ 由下式给出：

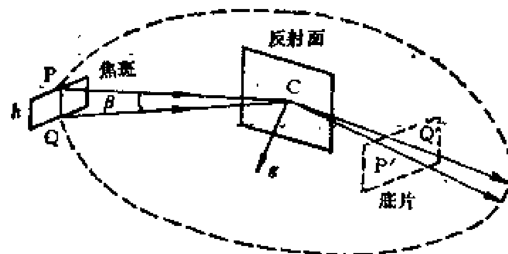


图 2.6.2　X射线管焦斑高度对分辨率的影响

$$\delta = \frac{l}{L} h, \tag{2.6.3}$$

式中 l 和 L 分别为试样至底板和试样至 X 射线源的距离．由此之故，晶体反射面上的两点至少要相距 $\delta = \frac{lh}{L}$，它们在貌相图上才分辨得开，即其分辨率为 δ．我们可根据(2.6.3) 式调整实验条件来提高分辨本领．

为了使 $K\alpha_2$ 辐射不发生衍射，必须降低入射线束水平发散度 ϕ 到小于 $K\alpha_1$ 与 $K\alpha_2$ 分开的角距离 $\Delta\theta$，即

$$\Delta\theta = \frac{\Delta\lambda}{\lambda}\tan\theta = \frac{3(\lambda\alpha_2 - \lambda\alpha_1)}{2\lambda\alpha_1 + \lambda\alpha_2}\tan\theta > \phi. \tag{2.6.4}$$

要获得必要的 ϕ，可调节 S_1 与 S_2 的缝宽：

① 当焦斑的水平宽度 W 足够小，S_1 不起作用时，

$$\phi = \frac{W + S_2}{L'}; \tag{2.6.5a}$$

② 当 W 大于 S_1 时，

$$\phi = \frac{S_1 + S_2}{L''}. \tag{2.6.5b}$$

这里的 L'、L'' 见图 2.6.1．当 S_1 与 S_2 调整到满足式(2.6.4)后，将计数管放置到事先算出的衍射角 2θ 上，以探测衍射强度．这时转动晶体试样就可逐次观察到 K_{α_1} 与 K_{α_2} 产生的衍射．计数

管就固定在强度较高的位置上.

由图 2.6.2 可见，貌相照相机没有放大作用. 放大主要靠貌相图的光学放大. 故照相底版乳胶的颗粒度和厚度是选择底版时必须考虑的因素. 特别是颗粒度，它决定貌相图的分辨率和实验时间的长短. 显然最好选用具有足够分辨率的最快速底版或底片. X 射线貌相术较常用的几种底版及有关特性载于表 2.6.1. 底板分辨率高，照相感光速度就慢，两者不可兼得. 所选底版的分辨率要与 X 射线焦斑产生的竖向分辨率基本一致. 这些是选择底版时必须同时考虑的因素.

表 2.6.1 貌相术中较常用的底板

底　　板	分辨率, μm	厚度, μm
结晶学用底片	～100	～20
Ilford 核乳胶 G5	1	10～100(视需要)
Kodak 高分辨底板	0.5	5
Ilford 核乳胶 L4	0.25	10～100(视需要)

3. 貌相图的记录方式

貌相图的记录方式有多种，其中实际应用较广的有透射扫描方式和背反射方式. 在这里我们对用途较广的方式作一叙述，其余从简.

(1) Lang 透射扫描投影貌相术

这种方式的实验布置已于图 2.6.1 中介绍过了. 采用这种方式时，试样必须是两表面平行并经过仔细磨光抛光无划痕的近完整的薄单晶体，其厚度要满足 $\mu_0 t<1$ 的要求. μ_0 为晶体试样的 X 射线线吸收系数. $\mu_0 t$ 过大就将大大延长实验时间以至得不到必要的衍射衬度. 样品表面如果有擦划痕迹也会被记录下来，混淆试样固有的缺陷. 选好的底版安装在近垂直于透射的衍射线束位置上，并尽可能靠近样品. 在调整 ϕ 到只 K_{α_1} 辐射发生衍射后，开动换向电机，使试样和底版同步平行于试样表面往复平移. 由于调得相当窄的 S_3 是固定不动的，试样向一个方向平移时，其上不同部位沿扫描方向发出的衍射线束将分别记录在底板沿扫描方向的不同部位上，试样试样部位与底版部位一一对应；两者反方向平移时又重复正方向的一一对应. 经过多次往复平移，就摄得 Lang 透射扫描投影貌相图.

(2) 背反射貌相术

将图 2.6.1 中照相机的第三狭缝 S_3 取下，并将单晶试样转至背反射位置，底板盒转至记录背反射位置上，如图 2.6.3 所示，就成为背反射方式. 这种方式所摄得的貌相图主要靠试样表

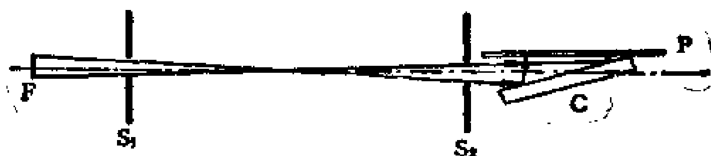


图 2.6.3 背反射实验布置图

面层反射产生，因此单晶试样的厚度和形状不受限制，但要将产生反射的一面磨平抛光并腐蚀掉在制样过程中引进的形变层．要选用乳胶较薄的底版，并尽可能贴近试样，因为缩小底版至样品的距离是提高背反射貌相图分辨率的关键．在背反射法中，为了提高分辨率还要使 2θ 尽量接近 90°，以使衍射线近垂直地投射到底版上．为达到这一目的，可选用适当的反射面和辐射波长．例如对表面平行(111)面的硅单晶试样，可选用 220 反射及 CrK_α，或 331 反射 FeK_α；对表面平行于(200)面的LiF 单晶试样，可选用 FeK_α222 反射．

背反射貌相术可采用扫描方式．这时减小 S_1 与 S_2 狭缝宽度使试样被照射面积缩小，并开动往复扫描机构(其余不变)，就获得扫描背反射貌相图．

(1) 其它方式

① 截面貌相图

应用图 2.6.1 所示照相机，S_3 调宽，但不开动扫描装置，使试样狭缝 S_3 和底版都不运动，就得到截面貌相图．这种貌相图的解释比较复杂．

② 异常透射貌相图

应用图 2.6.1 所示的装置，将 S_1 与 S_2 的缝宽增大到略大于光源线焦斑的长度，并取去 S_3，底版紧贴试样背面，增加样品厚度至使 $t\mu_0>10$，就可得到异常透射貌相图．

在一般晶体中，$t\mu_0>10$ 时透射线束强度接近于零．但在完整晶体中，由于透射束与衍射束在晶体内互相作用，结果发生异常透射现象；在缺陷区，应变场破坏了透射束与衍射束的互作用，因而不存在异常透射现象，在貌相图上造成白影．这种衬度是动力学效应产生的，称为动力学象．

③ 双晶貌相图

双晶貌相术是指用一高度完整的参考单晶使入射 X 射线单色化并高度准直化而获得试样单晶貌相图的方法．当参考试样单晶与单晶都调到衍射位置后，记录下的衍衬象就是双晶貌相图．

④ 实时貌相术

用一个对 X 射线灵敏的光导摄象管或硅二极管阵列代替图 2.6.1 中的底版并用电视屏显示，可在十分之几秒内显出貌相图，其空间分辨率与照相底版相差不远．这种记录方式是实时的．可应用于缺陷组态不断变动的动态观测中．

2.6.3 貌相术的应用

对近完整晶体内缺陷的观测来说，Lang 扫描透射投影貌相术能显示的缺陷种类最多，对位错、杂质分凝等微观缺陷和亚晶界、弯晶界、磁畴壁、电畴壁、生长带及长程应力场等都能显示，并有较高的分辨率；同时它能测单个位错及其柏氏矢量，因此是最常用的貌相方法．

背反射貌相术摄照时间较短，有些情形非用它不可．例如表面层起主要作用的单晶体（例如单色器或谱仪上的分光晶体）的检查，半导体外延层和大块形变金属单晶体的缺陷研究．就只能用它而不能用透射貌相术；又如吸收系数很大而制取透射貌相法薄样品又困难时也以用背反射法为宜．

§2.7 扩展X射线吸收谱精细结构

扩展X射线吸收谱精细结构(Extended X-ray absorption fine structure 缩写成EXAFS)是X射线吸收限高能侧30eV至约1000 eV范围内吸收系数随入射X光子能量增加而起伏振荡的现象. 近年来它被广泛应用于测定多原子气体和凝聚态物质吸收原子周围的局域结构，成为结构分析的一种新技术. 在这一节里我们扼要介绍EXAFS的测定方法，至于结构分析中的理论和数据处理读者可阅读文献[6].

2.7.1 原理

一般教科书中给出的X射线吸收系数随波长变化的曲线除在 K、L_I、L_{II}、L_{III} 等吸收限处吸收发生突变外，其余部分是平滑的；这平滑部分可用Victoreen公式来表述：

$$\mu = C\lambda^3 - D\lambda^4 \tag{2.7.1}$$

可是实际上更精确的测量表明，在吸收限高能侧附近，随样品的成分和状态不同会显示不同的振荡现象. 对于单原子气体，只在极靠近吸收限处有振荡；对于多原子气体、液体和固体，振荡扩展到约1000 eV左右，如图2.7.1所示. 图中横坐标 E_X 是入射X光子的能量，以keV为单位，它与波长(以nm为单位)的关系为

$$E_X = 1.2398/\lambda. \tag{2.7.2}$$

30eV以内的振荡称为吸收谱近限结构(X-ray absorption near edge structure)，30～1000eV的振荡称为扩展X射线吸收谱精细结构，两者都是吸收原子周围的邻原子对出射光电子散射引起的，但理论细节不完全相同. 现对EXAFS的产生作一扼要说明.

我们都知道，原子对X光子的吸收几率决定于光电子的始态和终态. 对K吸收限来说，始

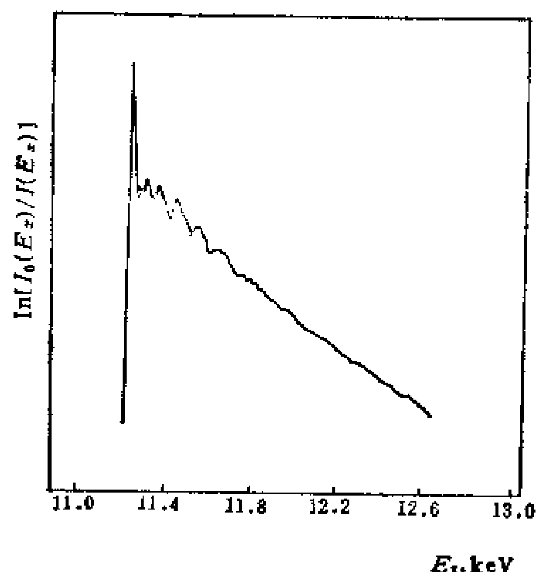


图 2.7.1 非晶态Ge-Se中Ge的K吸收限EXAFS

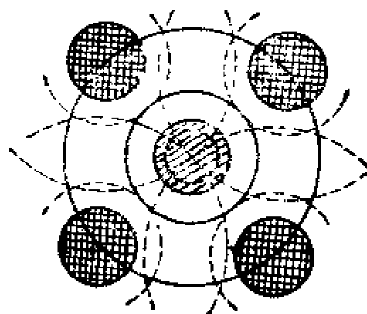


图 2.7.2 EXAFS产生机制示意图.
斜线表示吸收原子，格线表示散射原子

态是深能态，不受 X 光子的影响. 所以吸收几率决定于终态. 当原子吸收 X 光子后，从 K 壳层射出光电子. 如果吸收原子周围没有其它原子(象单原子气体那样)，激发出的光电子波将一直处于出射态，远离吸收原子传播. 在这种情况下，终态将不随入射光子的能量而发生振荡，即不会产生 EXAFS；如果吸收原子有其它原子为近邻(像多原子气体或凝聚态物质那样)，则必须考虑出射光电子波受到周围近邻原子的背散射而引起的效应(参看图 2.7.2，图中实线为出射光电子波峰，虚线为背散射光电子波峰)这时背散射光电子波峰将与出射光电子波发生干涉，干涉合成波构成终态. 增加入射 X 光子的能量将使光电子波长变短，出射与散射光电子波之间的干涉结果也就不同，相长干涉使吸收增加，相消干涉使吸收下降. 这样就使吸收曲线出现振荡，产生了 EXAFS. 显然，当散射原子的种类、数量及其与吸收原子的距离不同时，EXAFS 细节也将出现差异，因此它包含着吸收原子周围近邻原子短程结构信息.

通常 EXAFS 用一参量 $\chi(k)$ 表示，它表示 X 射线吸收系数 μ 的归一化的振荡部分：

$$\chi(k) = [\mu_K(k) - \mu_0(k)]/\mu_0(k), \qquad (2.7.3)$$

式中 k 是出射光电子的波矢的模，$k=2\pi/\lambda_e$，λ_e 为光电子波长；$\mu_0(k)$ 为 $\mu_k(k)$ 的平滑变化部分，在物理上相当于孤立原子的吸收系数；$\mu_k(k)$ 为扣除背底以后的 K 吸收限高能侧吸收系数. 根据 EXAFS 的产生机理，可以预计 $\chi(k)$ 将与下列因素有关：

① 与吸收原子周围的第 j 近邻原子壳层中的同种原子数 N_j、距离 R_j 及电子散射因数 $f_j(2k)$ 有关. 这一部分可表示为 $\frac{N_j}{R_j}f_j(2k)$.

② 与散射光电子的位相改变有关. 位相改变包含两部分：光程差引起的位相差及出射和散射引起的相移. 这一部分可表示为 $\sin[2kR_j+2\delta_j(k)]$.

③ 与第 j 壳层原子的漫散分布程度有关. 它包含热振动和原子无序分布的影响. 设 σ_j 为对 R_j 的均方根偏离，这个影响可表示为 Debye-Waller 温度因数型的项 $\exp(-2k^2\sigma_j^2)$.

④ 与出射光电子保持原状态的传播距离有关. 这个因数为 $\exp\left(-\frac{2R_j}{\lambda_l}\right)$，$\lambda_l$ 为光电子的平均自由程.

综合以上各个影响因素得出：

$$\chi(k) = \frac{m}{4\pi\hbar^2 k}\sum_j \frac{N_j}{R_j} f_j(2k)\exp(-2k^2\sigma_j^2)\exp(-2R_j/\lambda_l)\sin[2kR_j+2\delta_j(k)] \qquad (2.7.4)$$

2.7.2 实验测量方法

根据式(2.7.3)，实验测定 EXAFS 的第一步是测量吸收系数曲线 $\mu(E_X)$，第二步是从实验数据中扣除背底，求出 $\mu_K(E_X)$，第三步是求出 $\mu_0(E_X)$ 并计算 $\chi(E_X)$.

$\mu(E_X)$ 的测量一般采用透射法. 设样品厚度为 t，入射和透射强度分别为 $I_0(E_X)$ 和 $I(E_X)$ 根据衰减定律，有

$$t\mu(E_X) = \ln\frac{I_0(E_X)}{I(E_X)}.$$

因此实验测定的第一步是测定波长连续变化的各单色辐射的入射和透射强度，并求其比值的自然对数．X 射线荧光谱仪是最适于作这种测量的设备，但一般的 X 射线实验室多不具备这种设备．在这情况下有许多实验室用 X 射线衍射仪代替．但要作一些改装：作为单色器的分光晶体安装在衍射仪原来放试样的位置上，试样则放在入射束或经过分光晶体后的反射束中，其余部分不变．应用同步辐射作光源的 EXAFS 谱仪可参阅文献[6]．

测量 EXAFS 所用的光源要有高稳定度(例如 0.1% 以内）和高强度．12kW 转靶衍射仪基本符合这个要求；用它测量一条 $\mu(k)$ 曲线一般要 5～8 小时．为了提高分辨率，分光晶体及其质量要认真选择，安装时位置要精细调节．最常用的是 LiF(200)，用它测量 Cu 以下各元素的 K 限 EXAFS，结果都很好；但用于测量 Zr、Se、Ge 的 K 限 EXAFS 时，分辨率就差些．改用 Si(400) 或 Ge(400) 分辨率有提高，但强度减弱．

试样可以是固体薄片，也可以是装在适宜的样品槽中的液体或多原子气体．为了减小热振动，使 EXAFS 更明锐，试样可用液氮冷却．试样厚度要选择适当．由于单色器不能排除谐波，试样太厚会使 EXAFS 产生畸变．通常认为样品厚度控制在 $t\mu=2.6$ 左右较好，μ 是吸收限高能侧吸收系数．但最近 Stern 的论证表明，当 $\Delta\mu_0 t\geqslant1.5$ 时就会使 EXAFS 产生畸变，这里的 $\Delta\mu_0$ 是 K 吸收限处的台阶高度．

EXAFS 的测量方式有几种．较好的方式是对应于一定的入射 X 光子能量 E_X、I_0 与 I 同时分别测定．另一种方式是利用试样架将试样反复置入与退出 X 射线束中，依次测定某一 E_X 的 I_0 和 I．比较简易的方式是各种 E_X 的 I_0 与 I 分别连续测量，即在光路中不加试样连续测定 $I_0(E_X)$，然后置入试样再连续测量 $I(E_X)$．实践表明，当 X 射线衍射仪的电流和电压稳定度在 0.1% 以内时，应用这种方式在实验期间强度波动造成的误差与其它实验误差相比是可忽略的．

测量多采用定数计时法，固定计数在 10^5 次．测量要从吸收限低能侧较远处开始，每步长 $\Delta2\theta=0.04°$，共测 15 个点以上，以便按式(2.7.1)求出 C_0 与 D_0．高能侧则根据吸收限波长情况选取步长，一般每步长 $\Delta2\theta=0.01°\sim0.03°$(狭缝宽为 0.05～0.15mm)，直测到没有振荡为止，这时大致在高于 K 吸收限 700～1000 eV 处．

2.7.3 数据处理

在上述实验条件和测量方法下测得的 $t\mu(E_X)$ 曲线示于图 2.7.3(*a*)．由吸收限低能侧测得的十几个实验点用最小二乘法拟合式(2.7.1)，求出系数 C_0 与 D_0．将此曲线延长至吸收限高能侧整个实测范围，得到图中之虚线．从 $t\mu(E_X)$ 中将它扣除后，得到示于图 2.7.3(*b*) 中之 $t\mu_K(E_X)$．所扣除的背底 $t(C_0\lambda^3+D_0\lambda^4)$ 主要是由被测原子非 K 壳层的吸收、其它种类原子和试样衬膜的吸收产生的．

应用三次样条函数法从 $t\mu_K(E_X)$ 求 $t\mu_0(E_X)$，得到示于图 2.7.3(*b*) 之虚线．最后，按式(2.7.3)求出归一化的 $\chi(E)$，得到图 2.7.3(*c*) 的曲线，这里 $E=E_X-E_K-E_0$，E_K 是相应于吸收限的能量，E_0 是原子势引起的内势．

在这里我们要说一下光电子波矢值 k 的计算问题．它可由下式算出：

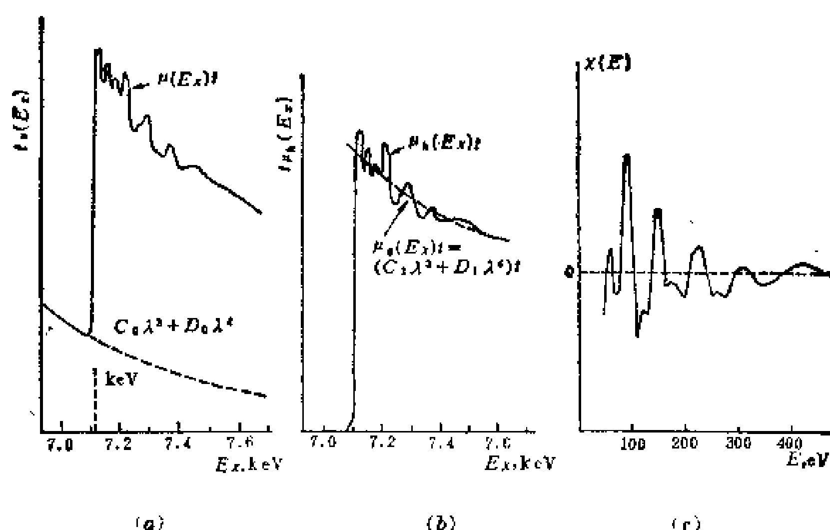


图 2.7.3 $t\mu(E_X)$的归一化过程：(a) 实验测得的 $t\mu(E_X)$；(b) $t\mu_K(E_X)$与 $t\mu_1(E_X)$曲线；(c) 归一化的 $\chi(E_X)$

$$\frac{\hbar^2 k^2}{2m}=E_X-E_K-E_0,$$

或

$$k-5.123(E_X-E_K-E_0)^{\frac{1}{2}}. \tag{2.7.5}$$

式中 k 以 nm^{-1} 为单位，E_X、E_K 及 E_0 都以 eV 为单位．如 E_K 为 1 s 电子的初始束缚能，可由文献查出或由 K 吸收限波长算出，对原子势引起的内势 E_0 目前还无法求得准确的值，于是 k 也就定不准．现在的解决办法是把 E_0（因而 k）作为一个可调节参数，在拟合时进行调整．

测定了 EXAFS 的参量 $\chi(k)$，就可应用式(2.7.4)进行 $\chi(k)$ 曲线拟合，以求出试样中吸收原子周围一、二个(在有利条件下三、四个)原子壳层的 N_j、R_j 和 σ_j 等短程结构参数．

EXAFS法结构分析的优点是：①不受所用凝聚态试样的结构状态的限制；②在原则上可用于多组元体系，测定其中每一组元原子的周围环境，因每种原子都有标识的 K、L_I、L_{II}和 L_{III}吸收限．

2.7.4 X 射线吸收谱近限结构[7]

在上两小节中，我们介绍了吸收限高能侧 30～1000 eV 范围内的吸收系数振荡现象．在这一小节里，我们附带简述一下由吸收限到 30～40eV 范围内的近限吸收振荡现象．

作为例子，图 2.7.4 表示锰的化合物中MnK吸收限 XANES．由图明显可见，XANES与化学键及其近邻原子的排列密切相关．不难预测，它可用于研究化学键、电子态及短程结构．

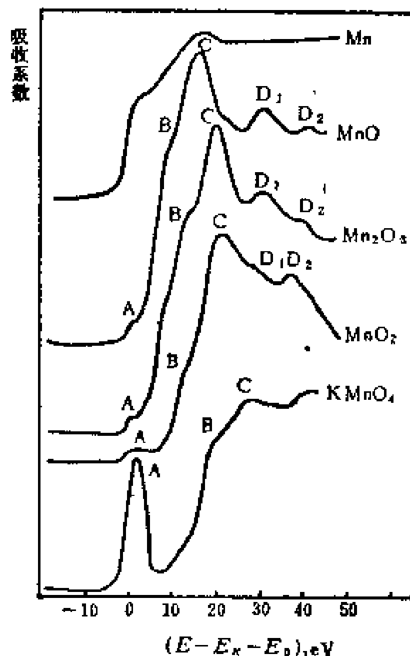


图 2.7.4 锰的 K 吸收限的 XANES

关于 XANES 的理论已初步建立，它的主要点与 EXAFS 的短程序理论接近．可以预期，随着同步辐射应用的发展及 XANES 理论的建立，XANES 法必将成为一种重要的结构分析方法，与 EXAFS 互相补充．

§2.8 非晶态径向分布函数的测定

非晶态材料的结构特点是不具备周期性，但也不像气体中的原子分布那样杂乱无章，而是在很少的几个原子间距的范围内，原子排列有一定的短程序．目前能够较好地描述非晶态结构特征的是原子径向分布函数(RDF)，它是一个统计平均值．由 RDF 的测定可以得出非晶态材料中原子的平均间距、最近邻配位数及短程序范围的大小等结构信息．

2.8.1 非晶态结构分析的主要计算公式

1．非晶态材料的 X 射线衍射特征

和晶体一样，X 射线入射到非晶态材料上也将被原子散射．但由于晶态和非晶态的原子排列有周期性长程序和短程序之别，所以它们的干涉效应即 X 射线衍射图样是不一样的．图 2.8.1 给出一种典型的非晶态材料的 X 射线衍射图，其基本特征是在整个衍射图样中只有少数的几个漫散峰，其中第一峰一般很强且比较明锐，其后各峰强度逐渐衰减且愈加漫散，而不象晶体衍射图那样有较多很明锐的衍射峰．

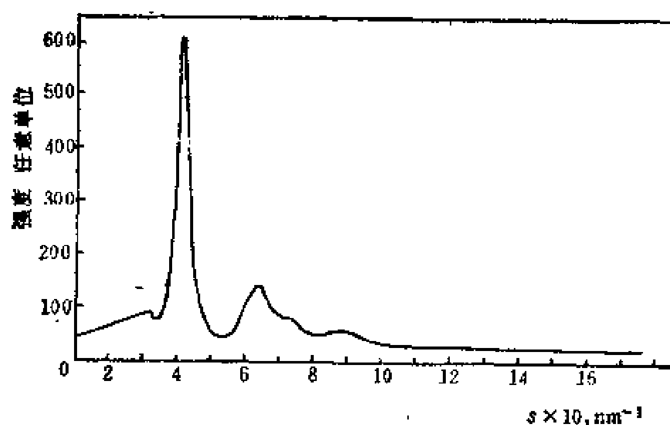


图 2.8.1 非晶态材料的衍射图，样品为 $Co_{71}Fe_4Si_{15}B_{10}$ 非晶合金，MoK_α 辐射

2．主要计算公式

非晶态衍射理论较为复杂．公式的推导可参阅本章参考书，这里只讨论主要计算公式及其物理图象．

(1) 单元系统的计算公式

设由实验测得的试样中平均一个原子的相干散射强度为 $I_a(s)$ (方法见 §2.8.3)，则根据非晶态散射理论有

$$I_a(s)=f^2\left\{1+\int_0^\infty 4\pi r^2\left[\rho(r)-\rho_a\right]\frac{\sin sr}{sr}\mathrm{d}r\right\} \tag{2.8.1}$$

式中 s 为衍射矢量的模，其值为 $s=\frac{4\pi\sin\theta}{\lambda}$，$\rho(r)$为距原点 r 处的原子数密度，ρ_a 为平均原子数密度.

式(2.8.1)的第二项由三个因子组成：f^2 是原子散射振幅的平方；$4\pi r^2[\rho(r)-\rho_a]dr$ 是在 r 与 $r+dr$ 壳层内大于或小于平均数的原子数目；$\frac{\sin sr}{sr}$是 r 处壳层内原子与原点原子位相差的均方值. 积分是对所有壳层的累加，因而第二项是样品中原子间相关性引起的散射项，它反映非晶态结构. 第一项是原子本身的散射项，与结构无关. 令

$$I(s)=\frac{I_a(s)}{f^2}, \tag{2.8.2}$$

则有

$$I(s)=1+\int_0^\infty 4\pi r^2[\rho(r)-\rho_a]\frac{\sin sr}{sr}dr. \tag{2.8.3}$$

$I(s)$通常称为干涉函数或结构因子.

(2) 多元系统的计算公式

对含有 n 个组元的非晶态材料，在相干散射强度公式中，要引入一个附加项$[\langle f^2\rangle-\langle f\rangle^2]$. 它是不同种类原子无规则分布引起的漫散射，称为劳厄单调漫散射，与结构无关. 因此多组元系统非晶态的干涉函数

$$I(s)=\frac{I_a(s)-[\langle f^2\rangle-\langle f\rangle^2]}{\langle f\rangle^2} \tag{2.8.4}$$

这里的 $I_a(s)$ 和式(2.8.1)中的相同；式中$\langle f^2\rangle=\sum_i^n C_i f_i^2$，$\langle f\rangle^2=\left(\sum_i^n C_i f_i\right)^2$ 且 $\rho(r)=\sum_i^n\sum_j^n\frac{C_iC_jf_if_j}{\langle f\rangle^2}\rho_{ij}(r)$，其中 C_i 和 f_i 分别为第 i 种组元的原子份数和原子散射因子，$\rho_{ij}(r)$为以 j 种原子为原点在距离 r 处找到 i 种原子的几率密度.

实验测定的 $I(s)$举例于图 2.8.2，它是在数值 1 上下振动的函数. 这种振动主要来自式(2.

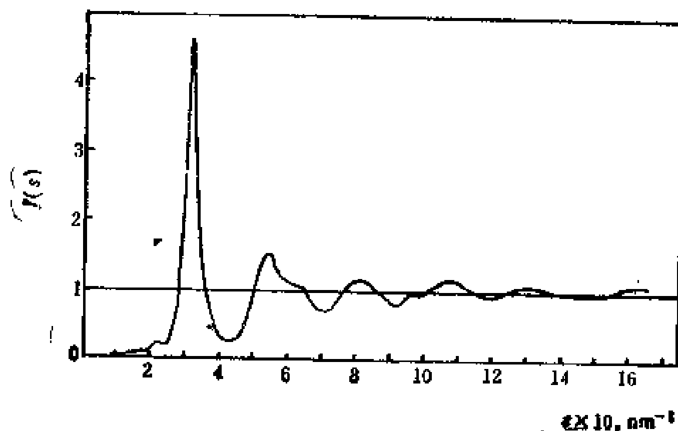


图 2.8.2 非晶态的干涉函数 $I(s)$，试样为 $Co_{71}Fe_4Si_{11}B_{14}$ 非晶合金

8.4)中的位相差均方因子$\frac{\sin sr}{sr}$. 由于在 s 增大时，$\frac{\sin sr}{sr}$逐渐趋于零，故在 s 增大时 $I(s)$ 趋于1.

由实验求得 $I(s)$，便可以进行傅里叶变换来得到 r 空间的原子分布函数. 为此将式(2.8.3)改写成

$$s[I(s)-1]=\int_0^{\infty}4\pi r[\rho(r)-\rho_a]\sin sr\mathrm{d}r,$$

令 $4\pi r[\rho(r)-\rho_a]=G(r)$，$s[I(s)-1]=Q(s)$，则由傅里叶变换关系式立即得

$$G(r)=\frac{2}{\pi}\int_0^{\infty}Q(s)\sin sr\mathrm{d}s, \tag{2.8.5}$$

通常称 $G(r)$ 为约化径向分布函数，称 $Q(s)$ 为约化干涉函数.

在式(2.8.5)中，傅里叶变换式中 s 积分上限为无穷，但在实际测量中 s 的上限只能达到一个有限值 s_{max}，这就将引起大家熟悉的截止效应. 若直接用 s_{max} 作为上式中的积分上限，则将带来截止效应误差，使变换后的原子分布函数上叠加许多的鬼峰，导致真峰难以辨别. 为消除截止效应可采用加速收敛的办法，即将式(2.8.5)的被积函数乘以衰减因子 $e^{-\alpha^2 s^2}$，使被积函数在 s 接近于 s_{max} 时趋于0. 这样，式(2.8.5)变成

$$G(r)=\frac{2}{\pi}\int_0^{s_{max}}s[I(s)-1]e^{-\alpha^2 s^2}\sin sr\mathrm{d}s, \tag{2.8.6}$$

α^2 取值一般视 s_{max} 大小而定. 若 s_{max} 大，则 α^2 取值就小，反之就大. 对 MoK_α 辐射，$s_{max}=17.4$ Å，α^2 取 0.01 比较合适.

令 $g(r)=\rho(r)/\rho_a$，$g(r)$ 称为原子的双体分布函数. 由 $G(r)$ 的定义，可得

$$g(r)=1+G(r)/4\pi r\rho_a. \tag{2.8.7}$$

令原子径向分布函数 $\mathrm{RDF}(r)=4\pi r^2\rho(r)$，则由上式立即得到

$$\mathrm{RDF}(r)=4\pi r^2\rho_a+\frac{2r}{\pi}G(r). \tag{2.8.8}$$

双体分布函数 $g(r)$ 的物理意义是距平均原子中心为 r 处找到另一个原子的几率. 它也是一个在1附近上下波动的函数，其形状如图 2.8.3 所示. 图中各峰位给出非晶态材料中各原子壳

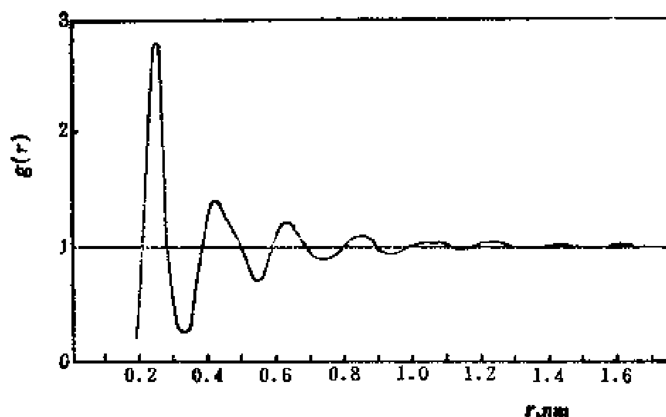


图 2.8.3 双体分布函数 $g(r)$（样品同上）

层的最可几位置．第一峰位 r_1 称为平均原子距离，它和原子直径相当．除此之外，$g(r)$ 还反映出非晶态短程序的特征，即当 r 超出某一个范围 r_s 时，$g(r)$ 趋于 1，或者说 $\rho(r)\to\rho_a$，这意味着原子相关性消失．一般称 r_s 为非晶态材料短程有序畴的大小．可用半经验办法来估算 r_s 的大小，即在图 2.8.3 中，使 $r\geqslant r_s$ 时的 $g(r)$ 值在 1 ± 0.02 之间．

图 2.8.4 给出径向分布函数 RDF(r) 的曲线形状，它是一个抛物线 $4\pi r^2\rho_a$ 上下波动的函数．它的物理意义可以由 RDF$(r)\mathrm{d}r=4\pi r^2\rho(r)\mathrm{d}r$ 来理解．不难看出这是以平均原子中心为原点，半径为 r，厚为 $\mathrm{d}r$ 的球壳中的原子数目．因此 RDF(r) 各峰下的面积等于非晶态中各原子壳层的配位数．例如对第一峰下面积求和（如图中阴影所示，这里假定第一峰近似对称）得最近邻原子的配位数 N：

$$N=2\int_{r_0}^{r_p}4\pi r^2\rho(r)\mathrm{d}r \tag{2.8.9}$$

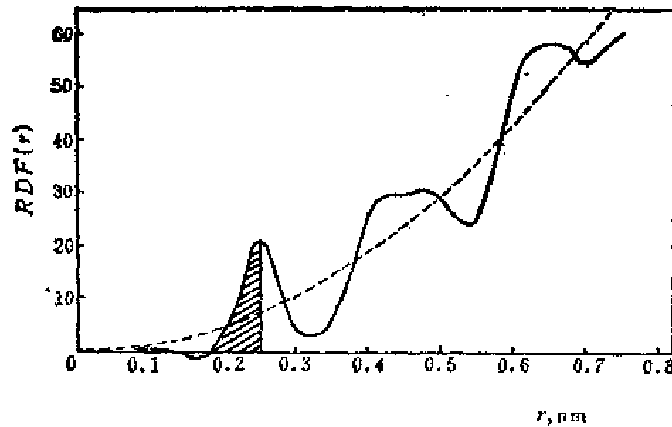


图 2.8.4　径向分布函数 RDF(r)（样品同上）

式中 r_0 为峰的低 r 侧 RDF(r) 等于零的位置，r_p 为峰顶对应的 r 值．

图 2.8.3 和图 2.8.4 分别给出了非晶态 $Co_{71}Fe_4Si_{15}B_{10}$ 合金（也称金属玻璃）的 $g(r)$ 和 RDF(r) 曲线．由它们求得该样品的平均原子距离 $r_1=0.255$ nm，这和该样品主要原子的直径相当（Co、Fe 原子的 Goldschmidt 直径分别是 0.250 nm 和 0.254 nm）；求得 r_s 为 1.45 nm，表明该非晶态短程序的范围约 5～6 个原子距离．由式(2.8.9)算得最近邻配位数为 13.0，说明这种非晶态材料中原子排列的致密度和面心立方及密集六方的晶体相当．

上述公式中的平均原子数密度 ρ_a 可根据阿基米德原理由称重法测得．

2.8.2　实验方法

由于衍射矢量的模 $s=\frac{4\pi}{\lambda}\sin\theta$，对一般衍射仪来说，最大测量角 2θ 约为 160°，则 $s_{max}\approx\frac{4\pi}{\lambda}\sin 80°$．为了获得 s 空间中较多的结构信息和减小截止误差，s_{max} 要尽可能大，所以一般选用波长较短的 MoK_α（$\lambda=0.07107$ nm，$s_{max}=174\ \mathrm{nm}^{-1}$）或 AgK_α（$\lambda=0.05609$ nm，$s_{max}=220$

nm^{-1}) 辐射. 此外漫散的非晶态衍射峰一般比晶态的衍射峰要弱得多，为了减小计数涨落误差和缩短实验周期，衍射仪的功率要尽可能开大一些. 通常额定功率为2kW的X射线管可用50 kV,30 mA.

散射强度测量可分为连续扫描方式和步阶扫描方式两种. 前者的实验周期短（在上述实验条件下约2小时），但数据的统计误差较大. 而后者的实验周期长（约8小时），但数据统计误差较小. 在精度要求不高的情况下用连续扫描方式较为合适，其实验条件和具体步骤举例如下：

MoK_α 辐射, 50 kV, 30 mA. 石墨单色器置于衍射束中，应用脉高分析器和闪烁计数器. 样品是上面列举的非晶态合金 $Co_{71}Fe_4Si_{15}B_{10}$，厚约 45 μm，截取高 20 mm 宽 30mm 的条带制成样品. 进行连续扫描. 在各次更换狭缝时都要有一个交叠区，求得比值并换算后，可得如图 2.8.1 所示的强度数据 $I_m(2\theta)$. 在扫描曲线纸上将横坐标 2θ 角按 $s=\frac{4\pi\sin\theta}{\lambda}$ 换算成 s 坐标. 其方法是按 $s=0,10,15,20,\cdots$，找出对应的 2θ 点，然后将相邻两个点之间再十等分，便可读取 Δs 为 $0.5\ nm^{-1}$ 的 $I_m(s)-s$ 数据. 对没能测量到的 $2\theta<6°$ 的强度可用外推的办法，顺曲线的趋向外推至 $2\theta=0$.

如前所述，在精度要求比较高的情况下，应采用步阶扫描的测量方式. 当累积计数强度大于 10^4 时，其数据的统计误差可小于 1%. 步阶 $\Delta 2\theta$ 的选取，可依据 $\Delta s=\frac{4\pi}{\lambda}\cos\theta\cdot\Delta\theta$ 来确定. 例如要获取等步长 $\Delta s=0.5\ nm^{-1}$ 的测量强度 $I_m(s)-s$ 数据，则在 $2\theta\leqslant 70°$ 范围应用 $\Delta 2\theta$ 为 0.32° 步阶；而在 $70°\leqslant 2\theta\leqslant 160°$，可用 $\Delta 2\theta$ 为 0.64°. 然后，由计算机用一元三点样值法程序完成等步长 Δs 为 $0.5\ nm^{-1}$ 的 $I_m(s)-s$ 变换.

2.8.3 数据处理

数据处理过程大致可分为如下几个步骤.

1. 偏振、吸收修正

X射线经试样和单色器散射后都发生偏振，要作偏振修正. 修正所用的偏振因子为

$$P(2\theta)=\frac{1+\cos^2 2\theta_c\cos^2 2\theta}{1+B},$$

式中 θ_c 为晶体单色器的布喇格角. 当单色器装在衍射束中时，$B=1$，而当单色器装在入射束中时 $B=\cos^2 2\theta_c$. 若试样的 $\mu t\leqslant 3$ 时，有部分X射线透射过试样，故必须引进一个吸收校正的因子

$$A(2\theta)=\frac{1}{2\mu}[1-\exp(-2\mu t/\sin\theta)], \tag{2.8.10}$$

式中 t 为试样厚度，μ 为试样的平均线吸收系数，即 $\mu=\sum_i^n w_i\mu_m^i\cdot\rho_m$，其中 w_i 和 μ_m^i 分别为第 i 种组元的重量百分数和质量吸收系数，ρ_m 为试样的质量密度.

对 $I_{实}(s)$ 作偏振吸收修正后有

$$I_c(s)=I_{实}(s)/P(2\theta)\cdot A(2\theta). \tag{2.8.11}$$

2. 标准化处理

由实验得到的 $I_c(s)$ 是相对强度，它随实验条件不同而不同. 所以，必须消除实验条件影响并将它换算成以电子单位表示的平均每个原子的散射总强度值 $I_{eu}(s)$. 这个过程叫标准化处理、实验证明有如下关系：

$$I_{eu}(s)=\beta I_c(s), \tag{2.8.12}$$

这里 β 称为标准化因子，它是一个与 s 无关的常数，仅由仪器的几何条件决定.

3. 非相干散射强度的扣除

在 $I_{eu}(s)$ 中扣除非相干散射强度的贡献，便得式(2.8.3)中的平均每一个原子的相干散射强度 $I_a(s)$，在原则上，

$$I_a(s)=I_{eu}(s)-\langle I_{\mathrm{Com}}(s)\rangle, \tag{2.8.13}$$

式中 $I_{\mathrm{Com}}(s)$ 为康普顿散射强度，$\langle\cdots\rangle$ 表示对组元的平均. 文献[8]给出了各组元的 I_{Com}/R 值，反冲因子 $R=\left(1+\frac{h\lambda}{8\pi^2cm}s^2\right)^{-2}$，其中 h 为普朗克常数，c 为光速，m 为电子质量，λ 为波长.

4. 求标准化因子 β

求标准化因子 β 常用高角法，其原理是在高 2θ 角区(也即大 s 区)干涉函数 $I(s)$ 趋于 1. 由式(2.8.3)，式(2.8.12)及式(2.8.13)，可得

$$\beta=\frac{\int_{s_{\mathrm{mid}}}^{s_{\max}}[\langle f^2\rangle+\langle I_{\mathrm{Com}}(s)\rangle]\mathrm{d}s}{\int_{s_{\mathrm{mid}}}^{s_{\max}}I_c(s)\mathrm{d}s}, \tag{2.8.14}$$

式中 s_{mid} 为散射强度曲线上波动开始微小时对应的 s 值. 一般取 $s_{\mathrm{mid}}\approx 80\sim100\ \mathrm{nm}^{-1}$.

式中各组元的原子散射因子 f 用解析式比较方便：

$$f=\sum_{i}^{4}a_i\exp[-b_i(s/4\pi)^2]+C,$$

其中参数 a_i、b_i 和 c 可查文献[9].

5. 傅里叶变换

傅里叶变换即计算式(2.8.6)的积分. 为了计算机处理方便，积分均用等步长辛卜生近似求积公式. 等步长 Δs 可取 $0.3\ \mathrm{nm}^{-1}\sim0.5\mathrm{nm}^{-1}$. 如果间隔太大、取样点太少，会使结果发生误差.

以上数据处理均可在计算机上进行，其程序可参考文献[10].

§2.9 中子衍射

中子衍射技术开始于20世纪四十年代后期. 这些年来，它在物理学、化学、生物学及材料科学等方面作了许多出色的结构分析工作. 这种技术有不少方面是X射线结构分析不可代替的.

2.9.1 中子散射的主要特点

室温下热中子的波长约为 0.15 nm，与凝聚态物质的原子间距相当．它在与凝聚态物质相作用时会发生衍射．当它被晶体衍射时遵循布喇格定律．粉末试样衍射的相对强度与X射线情形相似，每秒钟进入计数器的衍射中子数（圆柱形试样）为

$$I \propto \frac{nF^2(hkl)}{\sin^2\theta\cos\theta} A e^{-2M} \tag{2.9.1}$$

其中

$$F(hkl) = \sum_j b_j \exp 2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j), \tag{2.9.2}$$

式中各项的意义与式（2.1.9）相同．只有 b 不同于 f．b 称为原子散射"长度"或形状因数，它有长度的量纲，在结构分析中对应于X射线的原子散射因数．当中子被非晶体散射时，散射强度与径向分布函数的关系与式（2.8.6）相同．

中子散射不同于X射线散射的主要点如下：

在衍射强度公式中，中子衍射与X射线衍射的主要差别来自原子散射形状因数．这一差异是散射机制不同造成的．大家知道，X射线的相干散射来自核外电子，核电荷的作用可以忽略．可是中子的散射来自核力或核力和核外电子的磁矩．中子不带电，非磁性原子对中子的散射来自核力．中子波长比原子核直径大数个数量级，非磁性原子的散射体可看作一个点，其散射长度 b 与散射角无关．中子有磁矩．磁性原子对中子的散射来自核力加原子磁矩．中子磁矩与原子磁矩相互作用产生一个附加磁散射因数．因此，借助中子衍射实验可确定磁性材料的磁结构．中子衍射法是测定磁结构的唯一方法．

中子散射长度 b 不象 f，它的值不随原子序数 Z 而规则变化：它可以为正也可以为负；邻原子的 b 差别很大；不少超轻元素的 b 大于重元素的；不同同位素的 b 不相同．部分元素的中子散射长度载于表 2.9.1．这些特点有利于含最近邻元素合金的结构分析、含超轻元素的晶体和非晶体的结构分析．

表 2.9.1 中子散射长度

元素或同位素	^{1}H	^{2}H	^{11}B	^{12}C	^{14}N	^{16}O	^{27}Al	Si	Fe	^{59}Co	^{58}Ni	^{60}Ni	^{62}Ni
散射长度	−0.37	0.67	0.60	0.66	0.94	0.58	0.35	0.42	0.95	0.25	1.44	0.28	−0.87

从式（2.9.1）还可见，对于非磁性材料的中子衍射来说，不存在与衍射角有关的偏振因数，这是中子散射长度与衍射角无关的原因造成的，这一点也与X射线衍射不同．不过，对磁性材料来说，是存在偏振效应的．

2.9.2 中子衍射仪

中子衍射仪和X射线衍射仪在结构原理上是极其相似的．它主要包括下述主要构件：

① 通量在 $3\times10^{13}\sim1\times10^{14}$ neutron $cm^{-2}s^{-1}$ 以上的热中子源，现多采用高通量反应堆．

② 中子单色器. 在反应堆中处于热平衡态的中子,其速率是按麦克斯韦分布的,这种中子源放射的中子束相当于X射线连续谱,在许多散射实验中需要将它单色化. 单色器的分光晶体可用 CaF_2(111)、LiF(200)、Ge 等.

③ 充 BF_3 气体的正比计数器. 当 BF_3 分子中的 $^{10}_{5}B$ 吸收了一个热中子后,裂变成 α 粒子和锂核,外加一个 γ 光子. 这些带电新核都起电离作用,在正比计数器中产生一个电脉冲.

④ 屏蔽层. 中子穿透能力很强,为了安全必须用含硼材料加以屏蔽,γ 射线则用铅屏蔽.

⑤ 试样. 原子对中子的散射本领比对X射线小,例如第四周期过渡元素的 f 大于 b 数倍至十数倍,而吸收系数又小很多(中子约 $10^{-1}\ cm^{-1}$, X 射线约 $10^2\sim10^3\ cm^{-1}$). 故中子衍射用的试样一般达数毫米,X射线则约几分之一毫米.

总之,近年来中子散射技术不断发展,应用范围越来越广泛,可以说它已成为一种研究固体和液体结构的强有力通用工具. 它能提供X射线衍射方法得不到的有用结构信息,其中主要是含氢金属化合物、生物分子、稀土合金,磁结构、非晶态材料等的结构信息. 不过反应堆设备费用昂贵,运转费用高.

参考书目

黄胜涛编,固体 X 射线学(一),高等教育出版社社(1984).
黄胜涛主编,固体 X 射线学(二),高等教育出版社(待出版)

参考文献

[1] A. ГИНЬЕ, *РЕНТГЕНОГРАФИЯ КРИСТАМОВ*, *ГИФМЛ*(1961),第 434 页.
[2] H. Peise, 载于 B. Henderson 等编 *Defects and Their structure in Nonmetallic Solids*, Plenum Press (1976),第 381 页.
[3] 陈成钧,物理,**9**(1980)350.
[4] 梁敬魁,物理,**10**(1981)296.
[5] 陶琨,清华大学学报,**20**(1980)104.
[6] 陈玉,王文采,载于黄胜涛主编《非晶态材料的结构和结构分析》第二章,科学出版社(1986).
[7] A. Bianconi et al., *EXAFS and XAHES*, Springer-Verlag (1983).
[8] *International Tables for X-Ray Cryst.*, Vol. III p217, Kynoch Press (1962); D. T. Cromer et al., *J. Chem. Phys.*, **47** (1976) 1892.
[9] *International Tables for X-Ray Cryst.*, Vol. IV, Kynoch Press (1974).
[10] 罗远苏,载于黄胜涛主编《非晶态材料的结构和结构分析》附录,科学出版社(1986).

第三章 电子显微术

吴自勤
(中国科技大学基础物理中心)

1924年德布罗意提出的波和微粒二象性认为电子也具有波动性. 1927年戴维孙和革末在镍单晶(111)面上观察到50 eV电子的低能电子衍射. 同年G. P. 汤姆孙独立地观察到铂薄膜的透射多晶电子衍射. 1928年菊池正士发现透过较厚云母单晶薄片的电子束除了电子衍射外还同时产生菊池图样,这是漫散射电子的衍射现象.

在仪器方面,1932年Knoll和Ruska制成第一台透射电子显微镜,其分辨率达到了光学显微镜的分辨率200 nm. 1934年他们把分辨率提高到50 nm. 1940年前后开始出现50～100kV、分辨率达10 nm的商品电镜. 当时观察的主要是生物试样的薄切片、金属材料的表面复型和蒸发薄膜等.

1947年Le Poole发展的选区衍射技术把微区的电子显微象和电子衍射对应起来,是电子显微术的一大进展.

1949年Heidenreich、1956年Bollman分别发展了化学浸蚀法和电解抛光法制备金属材料薄试样的技术. 1956年Hirsch等在不锈钢和铝中观察到位错和层错,并用电子衍射动力学理论对上述缺陷的衬度进行了计算,推动了用透射电镜衍射衬度技术观察晶体内部微结构的发展.

晶体缺陷等微结构的象通常只利用透射束(明场象)和一支衍射束(暗场象). 1956年Menter利用透射束和衍射束同时成象,得到了1.2 nm的一维晶格条纹象. 以后随着电镜分辨率的提高,到70年代形成了直接观察二维晶格条纹象和结构象的高潮,形成了高分辨电子显微术. 目前高分辨象的点分辨率已达到优于0.2 nm.

在发展透射电镜的同时,50年代起电子探针、扫描电镜得到了更迅速的发展. 电子探针利用束斑直径小于1 μm电子束激发的标识X射线对试样微区成分进行定量分析. 扫描电镜利用束斑直径为nm量级的电子束激发的二次电子成象,对厚试样表面形貌进行观察,其分辨率可达5nm. 随着仪器的不断改进,两种仪器互相吸取对方的长处,差异日益缩小.

70年代后期以来,透射电镜和扫描电镜又各取对方的长处发展成为透射扫描电镜,由于它兼有图象、结构、成分三方面的分析功能,因此又被称作分析电镜. 超高真空场发射分析电镜已经把结构分析的空间分辨率提高到nm量级,把成分分析的空间分辨率从原试样中的1 μm量级(在扫描电镜中)提高到nm的量级.

近几年来在扫描电镜基础上发展起来的扫描俄歇电子显微镜(俄歇微探针)也有迅速发展.

它在超高真空下工作，用它分析表面成分时，空间分辨率可达 50 nm.

目前电子显微镜已经具备一系列优异的功能，下面分两方面加以介绍.

1. 透射电子显微术方面

高分辨晶格象的分辨率：一维条纹线分辨率约 1.5nm，二维晶格象点分辨率约 0.2nm；

晶体缺陷衍射衬度象的分辨率：明场象或暗场象约 10nm，弱束暗场象[1]约 1.5nm；

选区衍射的空间分辨率：优于 1μm；

微束衍射的空间分辨率：约 10nm；

微区成分分析：X 射线能谱的空间分辨率约 20nm，它能定量分析原子序数 $Z\geqslant11$ 的元素(用超薄窗口或无窗口能谱仪时能分析 $Z\geqslant5$ 的元素)，探测下限约 1wt%；电子能量损失谱能分析 $Z\geqslant5$ 的元素，定量分析方法正在发展之中.

2. 扫描电子显微术方面

二次电子象的分辨率：约 5nm；

电子沟道图样[2](可作晶体结构分析)的分辨率：约 10μm；

背散射电子原子序数衬度可分辨平均原子序数差为 1 的不同区域；

微区成分分析：X 射线能谱的空间分辨率约 1μm，能定量分析的元素同上，探测下限约 0.1 wt%；X 射线光谱能定量分析 $Z\geqslant5$ 以上元素，探测下限约 0.01wt%

以上指标大多是在使用高级商品仪器（不包括超高真空场发射仪器）的条件下用特制试样获得的，在使用一般仪器的条件下指标将降低.

正是由于电子显微术具备了上述优异的功能，在材料科学、生物科学、地球科学、能源科学和环境科学等领域得到了十分广泛的应用.

为了把电子显微术应用好，需要广泛地掌握有关的基础知识，如电子光学、电子和固体相互作用理论等；另外，还需要特别重视制样技术. 透射电镜只能观察 100nm 量级厚度的试样，为此发展了一系列制样技术. 实际上制样技术和仪器改进、理论分析一起是电子显微术发展的三大支柱.

§3.1 透射电子显微术

透射电镜由电子枪、聚光镜、物镜、中间镜、投影镜和荧光屏、底片盒等组成. 整个镜筒的真空度约为10^{-7}巴. 电子束经聚光镜会聚在薄试样上. 由于电子能量一般为 100keV，能透过的试样厚度一般为 100nm. 电子进入试样后发生散射或衍射，在试样的出射面(下表面)产生振幅和相位衬度. 物镜以下的透镜使这一衬度成象于荧光屏或底片上. 调节中间镜焦距，还可以使物镜后焦面上晶体衍射图样成象于荧光屏或底片上.

下面我们先在基本原理部分介绍电子和试样的相互作用，说明衬度形成和电子衍射原理；在实验装置部分介绍仪器结构，说明电镜的分辨率，介绍明场象、暗场象、晶格象和选区衍射图样的获得方法；在实验方法部分介绍薄试样制备技术，衍射图样、衍射象的解释方法. 最后简略介绍应用实例.

3.1.1 基本原理

1. 电子和试样的作用

几十 keV 的电子可以和原子发生弹性散射和非弹性散射，前者只改变入射电子运动方向而不改变其能量，后者使运动方向和能量均发生改变.

可以用经典方法来处理弹性散射，得到卢瑟福散射公式:

$$\sigma(2\theta)=Z^2e^2/16E^2\cdot\sin^4\theta, \tag{3.1.1}$$

这里的 2θ 是入射电子的散射角、即入射方向和散射方向的夹角，E 是电子的能量，Z 是原子的原子序数. σ 的量纲是面积，因此被称作微分散射截面，表示散射到 2θ 方向单位立体角内的几率. 上式只考虑原子核和入射电子的库仑作用，忽略了电子云的作用，它只适用于入射电子的碰撞参量很小、电子可以穿透电子云进入原子核近旁的场合(即大角散射的场合). 为了使卢瑟福散射公式适用的范围更宽，可以把电子云对原子核的屏蔽作用考虑进来，得到屏蔽的卢瑟福散射公式.

在量子力学教科书中可以查到更好的微分散射截面公式:

$$\sigma(2\theta)\equiv|f(\theta)|^2=\left[\frac{me^2}{2h^2}\left(\frac{\lambda}{\sin\theta}\right)^2(Z-f_X)\right]^2 \tag{3.1.2}$$

这里的 $f(\theta)$ 是原子对电子的散射振幅，它和 $(Z-f_X)$ 成正比，Z 表示核电势的贡献、负的 f_X 表示电子云的贡献. 计算表明 f_X 就是电子云对 X 射线的散射因子. 按照经典理论，X 射线的散射来自电子云在 X 射线电磁场作用下的受迫振荡；原子核质量很大，其受迫振荡可以忽略不计，因此原子对 X 射线的散射几率只和 f_X^2 成正比. 电子的散射来自核和电子云的库仑势，因此散射几率和 $(Z-f_X)^2$ 成正比. 原子对电子的散射振幅比对 X 射线的散射振幅大得多，电子被原子散射的几率比 X 射线被原子散射的几率大几个数量级.

如果式(3.1.2)中的 f_X^2 可以忽略，利用 $E=mv^2/2$ 和德布罗意关系 $\lambda=h/mv$ (m 和 v 是电子的质量和速度，λ 是电子波长)，就可以将式(3.1.2)变换成式(3.1.1). 由此可见 f_X 实际上反映了电子云对核的屏蔽作用.

式(3.1.2)是在玻恩近似下获得的，它只适用在入射电子能量比原子势场绝对值大得多的场合. 如果入射电子能量很低，应当利用量子力学中用分波法得到的微分散射截面.

图 3.1.1 是不同原子的散射振幅. 由图可见，散射振幅随原子序数的增大而增大，随散射角的增大而减小，随电子波长减小(电子能量增大)而减小.

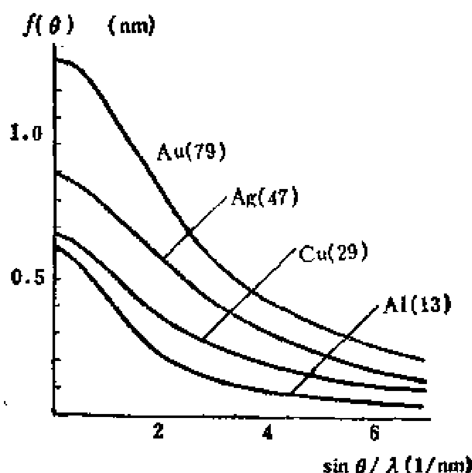


图3.1.1 不同原子对电子的散射振幅

将微分散射截面在 4π 立体角范围内积分起来就得到原子的总散射截面 σ_a. 在轴对称条件下它可表示为

$$\sigma_a=\int_0^\pi \sigma(2\theta)2\pi\sin 2\theta \mathrm{d}(2\theta), \tag{3.1.3}$$

它表示一个原子使入射电子发生弹性散射的总几率.

单位体积(单位面积乘单位厚度)内所有原子对入射电子的弹性散射可看作随机过程，此时单位体积试样对电子的散射几率等于所有原子散射几率之和. 于是在单位面积内随机入射的电子经过单位厚度后被散射的几率(宏观散射截面)Σ 可表示为

$$\Sigma=\sigma_a(N_A\rho/m_a),$$

这里 ρ 是试样密度，m_a 是原子质量、N_A 是阿伏伽德罗数，上式中括号内是单位体积内原子数。显然，单位体积内原子种类、数目的不同和试样厚度的不均匀都可引起宏观散射衬度，金属材料复型试样和生物试样经常利用这种衬度获得显微象.

原子对电子的非弹性散射主要有单电子激发和轫致辐射. 单电子激发指入射电子使原子内单个电子电离的过程. 内层电子电离后，外层电子可通过辐射跃迁发射标识 X 射线光子，或通过非辐射跃迁发射俄歇电子. 轫致辐射指入射电子受核电势的制动将部分能量以光子形式发射出来的过程. 固体试样中的等离子激元和声子的激发过程也使入射电子发生非弹性散射，这二方面在一些内容广泛的固体物理教科书(如基泰尔的《固体物理导论》)中都有介绍. 目前先进的透射电镜已经把这些非弹性散射过程产生的一部分信息利用起来，如用标识 X 射线进行微区成分分析，利用轫致辐射产生的 X 射线连续谱估计生物试样中的超轻元素含量，利用入射电子的能量损失谱进行轻元素分析等.

非弹性散射产生的信息在扫描电镜、电子探针中更为重要，有关的理论和公式将在扫描电子显微术中进一步介绍.

2. 电子衍射

在本书第二章中已介绍过 X 射线衍射，其中的一部分基础知识也适用于电子衍射.

100keV 电子的波长是 0.0037nm，而 Cuk_αX 射线的波长是 0.154nm，厄瓦耳球半径等于波长的倒数，因此电子衍射的厄瓦耳球半径比 X 射线衍射的厄瓦耳球半径大 2 个数量级. 两种场合下获得衍射的条件也有所不同. 由一般衍射理论可知，光栅条数为 N 时衍射峰值正比于 N^2，衍射峰宽正比于 $1/N$. X 射线研究的晶体是数目很大的三维光栅，衍射峰宽很小，相当于倒格点周围的半峰值衍射强度轮廓(倒空间的曲面)非常小. 电子衍射的试样很薄，垂直于薄膜法线方向的晶面数目相当少，相当于使倒格点周围的半峰值轮廓在法线方向上拉长，形成所谓的倒易杆.

图 3.1.2 是电子衍射的厄瓦耳图. 图中 C 是厄瓦耳球心，O 是倒格子原点，G 是倒格点，$\boldsymbol{k}_0$ 是入射波矢，其绝对值是 $1/\lambda$，倒易杆长度等于薄膜厚度的倒数. 只要倒易杆和厄瓦耳球面相交，球心与此交点的连线就是衍射波矢 $\boldsymbol{k}$. 由于厄瓦耳球半径很大，倒易杆较长，如图所示，交点可以相当多. 这就是说薄晶体的电子衍射束可以有许多支. 这和单晶的 X 射线衍射的情形很不同，后者必须在倒格点(半峰值轮廓很接近于点)和厄瓦耳球面重合才有衍射，因此一般方向的单晶不会在单色的 X 射线照射下发生衍射，需要转动晶体使倒格点与厄瓦耳球面重合时才产生

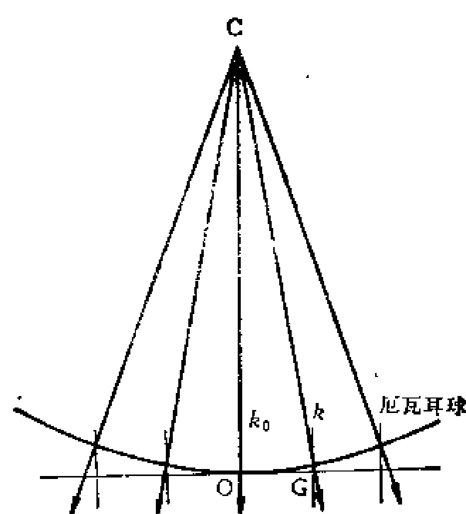
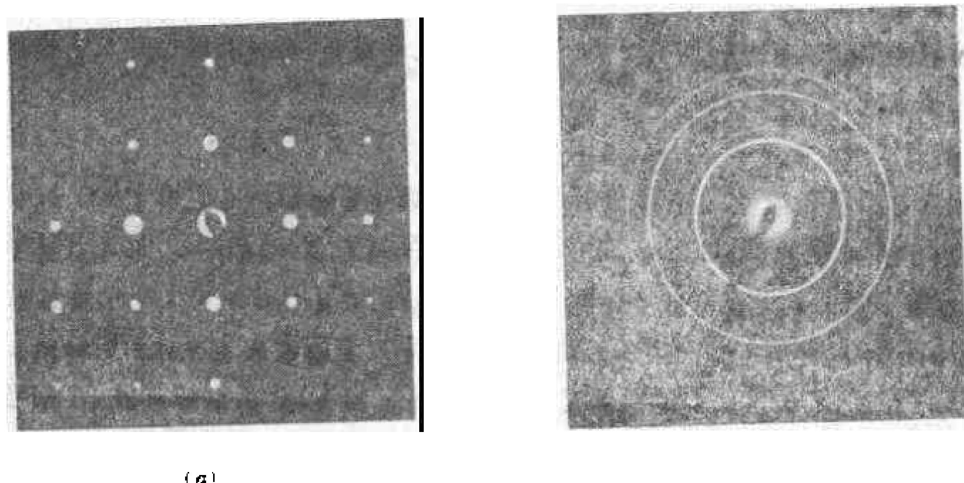


图 3.1.2 电子衍射的厄瓦耳图

衍射(一般为一支衍射束,在对称位置上可以有少数几支衍射束).

图 3.1.3(*a*)是沿 Au 单晶薄膜[100]方向入射的电子束获得的单晶电子衍射图样，它是许多倒易杆和厄瓦耳球相交后产生的;(*b*)是多晶 Au 薄膜的电子衍射图样,它是随机取向的 Au晶粒中一部分晶粒的倒易杆和厄瓦耳球相交后产生的,和用平板底片获得的 X 射线德拜相相当.



(*a*)

图 3.1.3 (*a*) Au 单晶膜的电子衍射; (*b*) Au 多晶膜的电子衍射

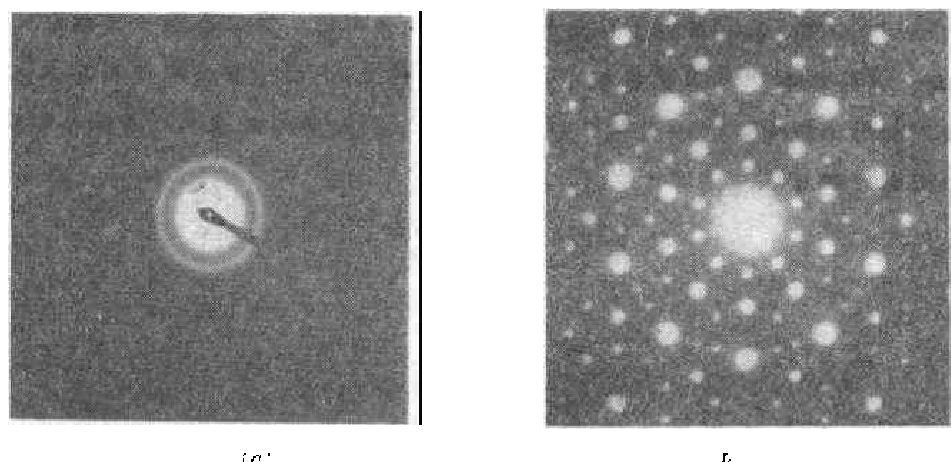
不论 X 射线衍射还是电子衍射,衍射强度都和各自的结构振幅平方成正比. 而结构振幅又和原子散射振幅成正比. 如前所述，电子散射振幅比 X 射线散射振幅大得多. 因此对几个 nm 的晶粒组成的多晶体电子衍射环仍相当明锐,而 X 射线衍射环则很弱很宽，以至和弥散的非晶衍射环混淆起来. 这就是说电子衍射可以区别微晶和非晶,而 X 射线衍射一般不能把它们区别开来.

由图 3.1.2 可见,100keV 电子的波矢等于 1/0.0037nm,倒格矢 OG 一般为 1/0.2nm，因此

衍射波矢和入射波矢的夹角一般只有 1° 左右. 要得到明锐的衍射图样，入射电子束的发散角应小于 0.1°. 近几年发展起来的会聚束电子衍射利用发射角相当大的电子束得到衍射图样，这时图样由许多衍射盘(不是通常的衍射斑点)组成，由衍射盘中与晶体学取向有关的细节可以确定单晶试样的点群和空间群，还可以测定试样的厚度等.

一般单晶衍射图样远不如图 3.1.3(*a*)那样规则. 如果适当地倾斜单晶，只使一列倒易杆和厄瓦耳球相交，此时只得到一列衍射斑点；如果倾斜单晶只使一个倒格点落在厄瓦耳球上，此时只得到一个很强的衍射斑点和一个强透射斑点，这就是所谓的双束条件. 为了使晶体缺陷(如位错、层错)的衬度容易得到定量的解释，我们常常利用双束条件，此时精密的倾斜试样台是必不可少的.

非晶态试样中存在原子间的近程序，不存在长程序. 它的衍射图上不出现多晶体的许多明锐衍射环，但出现一、二个晕环. 图 3.1.4(*a*)是真空蒸积非晶锗膜的衍射图. 电子衍射是研究非晶态晶化的有效方法. 准晶态试样中原子的排列具有晶体中不存在的五重旋转对称性，相应地在适当位向(电子束平行五重轴)上得到的电子衍射图也显示五重对称性(图 3.1.4(*b*)). 电子衍射在发现准晶态的过程中作出了重大的贡献.



(*a*)　　(*b*)

图 3.1.4　(*a*) 非晶态锗膜；(*b*) 准晶态 Al-Mn 合金的电子衍射图样

3. 电子衍射动力学理论

当平行电子束垂直到达薄试样上表面时，可以认为它是一个振幅相同、相位相同的平面波. 它在晶体内传播时发生衍射，并且在试样下表面处发生振幅和相位的变化，即发生电子衍射衬度.

电子衍射理论可分为运动学理论和动力学理论. 前者假定衍射波很弱、入射波振幅的减小可以忽略，相应地衍射波的衍射可以忽略. 后者不需要上述假定，它考虑的衍射波可以很强，相应地，入射波可以显著减弱，衍射波的衍射不能忽略.

如前所述，原子对电子的散射振幅很大，一般情形下衍射相当强，需要用动力学理论. 这和 X 射线衍射不同；一般情形(小晶体)下 X 射线衍射可以用运动学理论. 但电子衍射运动学还是有用的，例如试样厚度显著小于 10nm 时或所有倒格点都离厄瓦耳球较远时，可以用简单的运动

学理论．电子衍射运动学理论和第二章介绍的 X 射线衍射理论非常相似，二者的差异只是原子散射振幅不同．因此下面主要介绍双束近似下的动力学衍射及衍射衬度的形成．

电子衍射动力学理论一般可以用量子力学方法处理．平行电子矢(波矢为χ)在真空和晶体中的薛定锷方程分别是

$$-\frac{h^2}{8\pi^2 m}\nabla^2\psi(\boldsymbol{r})=eE\psi(\boldsymbol{r}) \tag{3.1.5}$$

和

$$\left[-\frac{h^2}{8\pi^2 m}\nabla^2-eV(\boldsymbol{r})\right]\psi(\boldsymbol{r})=eE\psi(\boldsymbol{r}), \tag{3.1.6}$$

这里 h 是普朗克常数，m 和 e 是电子的质量和电荷，eE 是电子的能量，$V(\boldsymbol{r})$ 是晶体内势场．

真空中电子波函数是平面波

$$\psi(\boldsymbol{r})=\mathrm{e}^{2\pi i\boldsymbol{\chi}\cdot\boldsymbol{r}}, \tag{3.1.7}$$

代入式(3.1.5)得到

$$\frac{h^2\chi^2}{2m}=eE. \tag{3.1.8}$$

晶体势场是周期函数，我们可以分别将势场和势场中的电子波函数展开为傅里叶级数，代入式(3.1.6)求解．这样的处理方法和基泰尔的《固体物理导论》中能带论所用的方法是一致的，不同的是能带论的对象是价电子，而电子衍射动力学理论的对象是能量大得多的入射电子．周期势和波函数的傅里叶展开式分别是

$$V(\boldsymbol{r})=\sum_g V_g\mathrm{e}^{2\pi i\boldsymbol{g}\cdot\boldsymbol{r}} \tag{3.1.9}$$

和

$$\psi(\boldsymbol{r})=\sum_k C(\boldsymbol{k})\mathrm{e}^{2\pi i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}, \tag{3.1.10}$$

代入式(3.1.6)得到

$$\sum_k\frac{h^2k^2}{2m}C(\boldsymbol{k})\mathrm{e}^{2\pi i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}-\sum_g\sum_k eV_gC(\boldsymbol{k})\mathrm{e}^{2\pi i(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{g})\cdot\boldsymbol{r}}=eE\sum_k C(\boldsymbol{k})\mathrm{e}^{2\pi i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}, \tag{3.1.11}$$

这里的 $\boldsymbol{g}$ 是倒格矢，$\boldsymbol{k}$ 是电子波函数的波矢，V_g 和 $C(\boldsymbol{k})$ 是傅里叶系数．

如果在周期势展开式(3.1.9)中只取分量 V_0，并忽略所有其它分量，也就是用周期势的平均值代替周期势，则式(3.1.11)中双重求和简化为一重求和，令此时的波矢为 $\boldsymbol{k}$ 后得到

$$\frac{h^2\kappa^2}{2m}=e(E+V_0), \tag{3.1.12}$$

此式说明电子一进入晶体后能量从 eE 增加到 $e(E+V_0)$，相应地波矢由 $\mathbf{X}$ 变为 $\boldsymbol{K}$．可以把晶体平均势场和真空势场的差别归结为晶体/真空界面处垂直于界面的电场．这一电场使电子在垂直界面方向上加速，因此 $\mathbf{X}$ 和 $\boldsymbol{K}$ 的切向分量相同，改变的是法向分量．

这一现象实际上就是电子的折射．由于 V_0 仅约 10V，比 E 小 4 个量级，因此折射很不显著，

特别是当电子从下表面出射到真空时发生反向的折射，与入射时的折射互相抵消．但是当我们观察许多孤立小晶体时，电子可能从侧面掠射入晶体并从下表面出射，此时折射不会抵消，于是折射使衍射斑点偏离多晶衍射环(极大多数晶体的折射抵消)一个小小的距离．

考虑晶体势场的周期性分量后将发生衍射，由式(3.1.11)两边各个平面波分量的系数均应相等的条件，得到

$$\frac{h^2k^2}{2m}C(\mathbf{k}) - \sum_{g} eV_g C(\mathbf{k}-\mathbf{g}) = eEC(\mathbf{k}), \tag{3.1.13}$$

这是一组有无限多未知数 $C(\mathbf{k})$、含无限多项($\mathbf{g}$有无限多个) 的联立齐次方程式，只能近似求解．

在双束近似(除了透射束，只有一个强衍射束)下，式(3.1.10)中的波函数只有二项，即

$$\psi(\mathbf{r}) = C(\mathbf{k})e^{2\pi i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} + C(\mathbf{k}-\mathbf{g})e^{2\pi i(\mathbf{k}-\mathbf{g})\cdot\mathbf{r}} \tag{3.1.14}$$

相应地式(3.1.13)简化为两个二元联立方程，即

$$\left.\begin{aligned}(K^2-k^2)C(\mathbf{k}) + U_{-g}C(\mathbf{k}-\mathbf{g}) = 0\\ U_gC(\mathbf{k}) + [K^2-(\mathbf{k}-\mathbf{g})^2]C(\mathbf{k}-\mathbf{g}) = 0\end{aligned}\right\} \tag{3.1.15}$$

这里

$$U_g = \frac{2meV_g}{h^2}. \tag{3.1.16}$$

波函数傅里叶系数(平面波的振幅) $C(\mathbf{k})$ 和 $C(\mathbf{k}-\mathbf{g})$ 有解的条件是

$$\begin{vmatrix} K^2-k^2 & U_{-g} \\ U_g & K^2-(\mathbf{k}-\mathbf{g})^2 \end{vmatrix} = 0, \tag{3.1.17}$$

此式中 U_g 和 U_{-g} 由晶体势决定，因此在给定晶体后此式将给出周期势场中波函数的波矢$\mathbf{k}$的值(根据边界条件$\mathbf{k}$的切向分量和X或$\mathbf{K}$的切向分量相同)．此式的一般解可参阅专著(如赫什等的《薄晶体电子显微学》)，这里只给出满足布喇格条件、即倒格点在厄瓦耳球上时的解．此时，

$$k = |\mathbf{k}-\mathbf{g}|,$$

于是式(3.1.17)变为

$$(K^2-k^2)^2 = U_gU_{-g} = |U_g|^2,$$

解得

$$\left.\begin{aligned}k^{(1)} = \sqrt{K^2+|U_g|}\\ k^{(2)} = \sqrt{K^2-|U_g|}\end{aligned}\right\} \tag{3.1.18}$$

这说明周期势的分量不仅引起了衍射，而且引起了不同的色散(同一个能量对应不同的波矢)．在双束近似下一个波矢大于K，一个波矢小于K，这些波矢的关系见图 3.1.5，根据边界条件，$\mathbf{X}$、$\mathbf{K}$、$\mathbf{k}^{(1)}$、$\mathbf{k}^{(2)}$ 的切向分量相等．

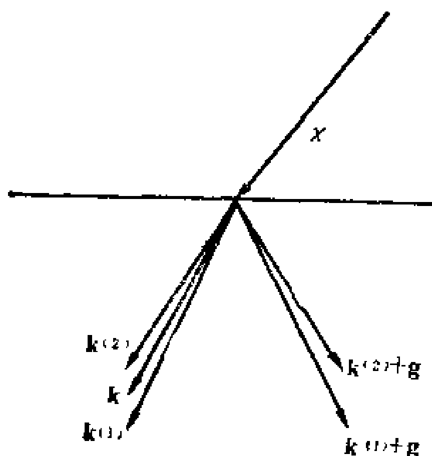


图 3.1.5 双束近似下真空波矢、折射后的波矢和衍射后的波矢之间的关系

将 $k^{(1)}$ 和 $k^{(2)}$ 分别代入式(3.1.15)得到

$$\left.\begin{aligned}C^{(1)}(\mathbf{k}) = C^{(1)}(\mathbf{k}-\mathbf{g})\\ C^{(2)}(\mathbf{k}) = -C^{(2)}(\mathbf{k}-\mathbf{g})\end{aligned}\right\} \tag{3.1.19}$$

将它们代入波函数式(3.1.14)并规一化后可得到二个特解:

$$\left.\begin{aligned}b^{(1)}(\boldsymbol{r})&=\frac{1}{\sqrt{2}}\exp[2\pi\mathrm{i}(\boldsymbol{k}^{(1)}+\boldsymbol{g}/2)\cdot\boldsymbol{r}]\cdot 2\cos(\pi\boldsymbol{g}\cdot\boldsymbol{r})\\ b^{(2)}(\boldsymbol{r})&=\frac{1}{\sqrt{2}}\exp[2\pi\mathrm{i}(\boldsymbol{k}^{(2)}+\boldsymbol{g}/2)\cdot\boldsymbol{r}]\cdot 2\sin(\pi\boldsymbol{g}\cdot\boldsymbol{r})\end{aligned}\right\}\tag{3.1.20}$$

波函数的通解是特解的线性组合,即:

$$\psi(\boldsymbol{r})=\psi^{(1)}b^{(1)}(\boldsymbol{r})+\psi^{(2)}b^{(2)}(\boldsymbol{r}),\tag{3.1.21}$$

$\psi^{(1)}$ 和 $\psi^{(2)}$ 可以由边界条件求出. 在布喇格条件下它们都等于 $1/\sqrt{2}$.

$b^{(1)}(\boldsymbol{r})$ 和 $b^{(2)}(\boldsymbol{r})$ 实际上都是调幅平面波,即布洛赫波. 由厄瓦耳图很容易看到: $(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{g}/2)$ 垂直于 $\boldsymbol{g}$,而 $\boldsymbol{g}$ 垂直于对应的 (hkl) 晶面,因此布洛赫波传播方向 $(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{g}/2)$ 平行 (hkl) 面,由于倒格矢长度等于对应晶面间距的倒数 $(g=1/d_{hkl})$,很容易得出

$$\cos(\pi\boldsymbol{g}\cdot\boldsymbol{r})=\cos(\pi x/d),$$

$$\sin(\pi\boldsymbol{g}\cdot\boldsymbol{r})=\sin(\pi x/d).$$

这里 x 是以某一晶面上的点为原点、沿晶面法线方向的距离, 这就是说波的调幅周期是 $2d$. 波的强度是振幅的平方,因此强度周期是 d. 由上述讨论可见, $|b^{(1)}(\boldsymbol{r})|^2$ 集中在晶面上, $|b^{(2)}(\boldsymbol{r})|^2$ 集中在晶面之间. 集中沿晶面传播的布洛赫波平均势能低,因此 $k^{(1)}$ 大于 K;集中在晶面之间传播的布洛赫波平均势能高,因此 $k^{(2)}$ 小于 K,这就是式(3.1.18)的物理依据.

4 . 衍射衬度、明场象和暗场象

式(3.1.21)中的二个布洛赫波都是由透射平面波和衍射平面波组成的. 我们也可以将波函数中的四个平面波按波矢方向组合起来,即将波函数改写为

$$\psi(\boldsymbol{r})=\phi_0(\boldsymbol{r})+\phi_g(\boldsymbol{r}),\tag{3.1.22}$$

式中,

$$\phi_0(\boldsymbol{r})=\frac{1}{2}(\mathrm{e}^{2\pi\mathrm{i}\boldsymbol{k}^{(1)}\cdot\boldsymbol{r}}+\mathrm{e}^{2\pi\mathrm{i}\boldsymbol{k}^{(2)}\cdot\boldsymbol{r}})=\frac{1}{2}\mathrm{e}^{2\pi\mathrm{i}\boldsymbol{k}'\cdot\boldsymbol{r}}(\mathrm{e}^{2\pi\mathrm{i}\Delta kz}+\mathrm{e}^{-2\pi\mathrm{i}\Delta kz})$$

即
$$\left.\begin{aligned}\phi_0(\boldsymbol{r})&=\mathrm{e}^{2\pi\mathrm{i}\boldsymbol{k}'\cdot\boldsymbol{r}}\cos(2\pi\Delta kz)\\ \phi_g(\boldsymbol{r})&=\mathrm{e}^{2\pi\mathrm{i}(\boldsymbol{k}'+\boldsymbol{g})\cdot\boldsymbol{r}}\mathrm{i}\sin(2\pi\Delta kz).\end{aligned}\right\}\tag{3.1.23}$$
而

这里, $\boldsymbol{k}'=(\boldsymbol{k}^{(1)}+\boldsymbol{k}^{(2)})/2$,因 $\boldsymbol{k}^{(1)}$、$\boldsymbol{k}^{(2)}$ 切向分量相等, $\boldsymbol{k}'$ 的切向分量亦相同; Δk 是 $\boldsymbol{k}^{(1)}$、$\boldsymbol{k}'$ 法向分量(z 方向)之差,又是 $\boldsymbol{k}'$、$\boldsymbol{k}^{(2)}$ 法向分量之差. 如图 3.1.6 所示, $\boldsymbol{k}'$ 的末端正好处在 $\boldsymbol{k}^{(1)}$、$\boldsymbol{k}^{(2)}$ 的末端中间. 式(3.1.23)给出的透射波和衍射波振幅绝对值随 z 的变化也表示在图 3.1.6 中. 在试样上表面($z=0$)透射波振幅为 1, 衍射波振幅为 0, 衍射波振幅前的虚数 i 表示相位改变了 $\pi/2$. z 增大到 $1/4\Delta k$ 时,透射波振幅降为 0, 衍射波振幅增为 1. z 再增加 $1/4\Delta k$, 又反过来. 这种振幅绝对值的来回消长相当于耦合摆,它反映了电子束强度在透射和衍射方向上的消长. 这显然是一种动力学理论范围内的效应, 因为衍射波振幅可以很大而同时透射波振幅可以降得很小,而且在整个电子波场的传播过程中也考虑了衍射波向透射方向的衍射(使 $z=1/2\Delta k$ 处透射波振幅又增为 1). 这种现象就透射方向和衍射方向来说均属于波矢稍有不同的二个波之间的拍的效应.

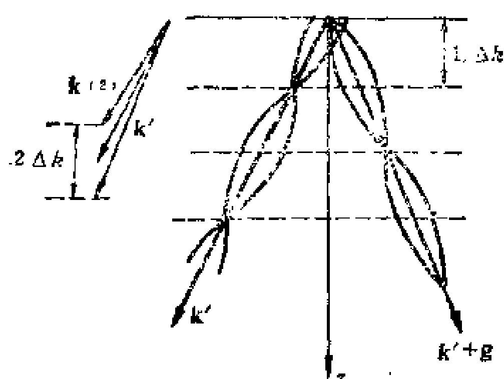


图 3.1.6　透射波和衍射波振幅绝对值随深度 z 的变化以及 k'、$k^{(1)}$、$k^{(2)}$ 间的关系

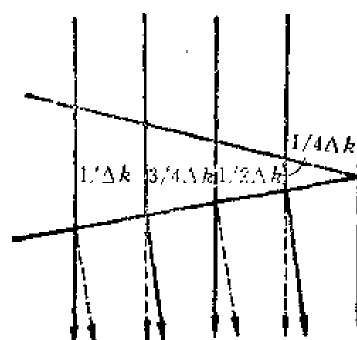


图 3.1.7　楔状单晶等厚条纹形成示意图

只取透射束成的象称为明场象，只取衍射束成的象称为暗场象．如果试样是一个楔状单晶薄膜，则在试样下表面不同地点电子传播过的深度不同，因此透射波或衍射波的振幅也因地而异．透射波和衍射波离开下表面后就分开了，如果我们用小孔物镜光阑只取透射波成明场象，就可以得到明暗相间的等厚条纹（只取衍射波成的暗场象也得到等厚条纹，但明暗衬度相反）．图 3.1.7 是等厚条纹形成的示意图，透射波在 $1/4\Delta k$、$3/4\,\Delta k$…处振幅极小(图中用虚线表示)；在 $1/2\Delta k$、$1/\Delta k$…处振幅极大(图中用实线表示)．衍射波的情况相反．

等厚晶体弯曲时在显微象中常出现等倾条纹，我们可以用简单的直观的方法加以说明．如图 3.1.8 所示，当电子通过 A 点时不满足布喇格衍射条件，透射束很强，衍射束很弱；当电子通过 B 或 C 点时，满足布喇格条件，衍射束强，透射束较弱．因此不论取透射束成象、还是取衍射束成象，都会得到等倾条纹衬度．

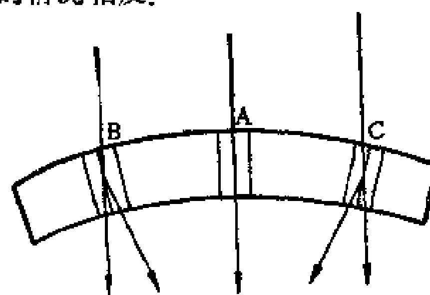


图 3.1.8　等倾条纹形成示意图

经过晶体衍射后如有 n 支较强电子束时，式(3.1.13)只能简化成 n 个含 n 项的联立齐次方程组．此时布洛赫波由 n 个平面波组成．为了使各个平面波的振幅有解，$n\times n$ 项组成的行列式(相当式 3.1.17)应等于零．由此得 n 个略有不同的波矢 $\boldsymbol{k}$，相应地整个电子波场由 n 个布洛赫波组成，或由 n 个衍射波(包括透射波)组成，也就是说电子波函数由 n^2 个平面波组成．这种情形下，电子衍射的动力学理论计算要复杂得多，一般需要用电子计算机计算．

5．晶格象

利用透射束和一支衍射束同时成象可以得到一维晶格象，它是晶面族的衍射衬度象．我们可以从式(3.1.22)和(3.1.23)出发，计算晶体下表面出射的电子束流密度，得到

$$I(\boldsymbol{r})=|\psi(\boldsymbol{r})|^2=\cos^2(2\pi\Delta kz)+\sin^2(2\pi\Delta kz)$$
$$+\cos(2\pi\Delta kz)\sin(2\pi\Delta kz)(\mathrm{i}e^{2\pi i\boldsymbol{g}\cdot\boldsymbol{r}}-\mathrm{i}e^{-2\pi i\boldsymbol{g}\cdot\boldsymbol{r}}),$$

即

$$I(\boldsymbol{r})=1+\sin(4\pi\Delta kz)\cos\left(2\pi\boldsymbol{g}\cdot\boldsymbol{r}+\frac{\pi}{2}\right)$$

$$= 1 - \sin(4\pi \Delta k z) \cos\left(\frac{2\pi x}{d} + \frac{\pi}{2}\right). \quad (3.1.24)$$

由此式可见，束流密度是和晶面间距 d 一致的周期函数，成象后得到一维晶格象．式(3.1.24)是严格的布喇格条件下的计算结果．偏离布喇格条件时公式有所不同，例如余弦项内的附加位相将不再是 $\pi/2$，这将使一维晶格象发生位移．另外下表面坐标 z 的不同可以使正弦项变号，因此同一 x 处由于试样厚度 z 的不同晶格象衬度可以发生反转，其效果相当于不同厚度处晶格象发生位移(位移的距离为 $d/2$)．由此可见，晶格象中的条纹一般并不和晶面位置对应，但条纹间距和晶面间距相同．

如前所述，电子衍射是晶体周期势引起的．双束近似下得到的晶格象衬度是以 d 为周期的余弦函数，它不反映晶体势的细节．如采取一系列(如 $-2\boldsymbol{g}$、$-\boldsymbol{g}$、0、$\boldsymbol{g}$、$2\boldsymbol{g}$ 等)衍射束成象，就能获得一维方向的细节．如果用几十束二维排列的衍射束成象，得到的将是二维晶格象．这种情况下如果晶胞尺寸远大于电镜分辨率，还可以得到反映晶胞内原子排列信息的结构象．随着高分辨电子显微术的进展，利用极薄晶体(厚度<10nm)的相位衬度(下表面出射的电子波函数的相位因地而异)，可以得到分辨率优于 0.2 nm 的二维晶格象或结构象．图 3.1.9 是 GaAs 单晶沿[110]方向得到的二维晶格象(照片的下部)，由右上角电子衍射图中的单晶衍射(二维周期斑点)形成．GaAs 上溅射的 Mo 膜由微晶组成，在图象上显示不出规则的形态，但在电子衍射图中出现衍射环．有关这方面的内容可参阅郭可信等编著的《高分辨电子显微学》．



图 3.1.9　二维的 GaAs 晶格象，GaAs 上溅射了 Mo 膜．左上角是相应的电子衍射图

3.1.2 实验装置

1. 透射电镜结构

透射电镜主要由枪、一系列磁透镜和荧光屏、底片盒等组成. 电子枪由钨丝阴极、栅极和阳极组成. 一般阴极发射的一部分电流通过灯丝回路中的高电阻在栅极上产生负的自给栅偏压. 阳极上加高压. 电子枪实际上是一个静电式电子透镜，它可使不同方向发射的电子会聚到灯丝前方，形成一直径约 30μm 的交叉点. 交叉点是下面的聚光镜的物. 为了提高电子枪亮度，可将钨丝改为 LaB_6，但此时电子枪的真空度需提高. 用场发射钨单晶针状阴极，亮度还可再显著提高，但它需要在超高真空中工作.

聚光镜是包有铁壳的线圈，线圈通电流后在铁壳间隙处产生较强的轴向磁场，此磁场将交叉点会聚到试样上. 一般仪器有二个聚光镜，双聚光镜便于调节电子束在试样上的照射面积，使不观察的部分不受电子束照射以减少沾污(真空中残余碳氢化合物在电子束照射下裂解成碳，沉积在试样上). 聚光镜有几个不同直径的光阑，用来调整电子束的发散度. 发散度还可以用改变聚光镜电流的方式经常地进行调整，离焦可使发散度下降. 观察图象时需束流密度大，需要聚焦；获得衍射时要求发散度小，需要离焦.

和光学显微镜一样，物镜是电镜中最重要的部件. 物镜在铁壳间隙处还装上精密的铁钴合金极靴. 极靴间隙处的磁场极强，使物镜的焦距短到 mm 量级，这时物镜的球差系数可设计得较小. 磁透镜一般只能是凸透镜，不能是凹透镜，因此不能像光学显微镜那样靠透镜组消除球差. 球差是影响分辨率的主要因素. 影响分辨率的因素还有色差，提高加速电压稳定度和物镜电流稳定度可以减小色差. 象散(即日常验目中的散光) 指不同方位角上物镜聚焦能力的差别，它可以通过电磁式消象散器进行补偿. 和光学显微镜一样，电镜中衍射象差不可避免，由衍射引起的模糊斑半径为

$$r_d = 0.61\lambda/\sin\alpha \doteq 0.61\lambda/\alpha, \tag{3.1.25}$$

这里 α 是物镜孔径角. 光学显微镜可靠增大孔径角来提高分辨率；电镜中因球差不易消除，只能用很小的孔径角，此时 $\sin\alpha$ 近似为 α. 球差引起的模糊斑半径为

$$r_s = c_s\alpha^3/4 \tag{3.1.26}$$

这里 c_s 是球差系数. 可以简单地将分辨率 r 定义为

$$r = r_d + r_s. \tag{3.1.27}$$

决定分辨率的二个因素随 α 的变化趋势是相反的(图 3.1.10)，求极小值后得到最佳孔径角约为 $0.95(\lambda/c_s)^{1/4}$，最佳分辨率为

$$r_{min} = 0.86c_s^{\frac{1}{4}}\lambda^{\frac{3}{4}}. \tag{3.1.28}$$

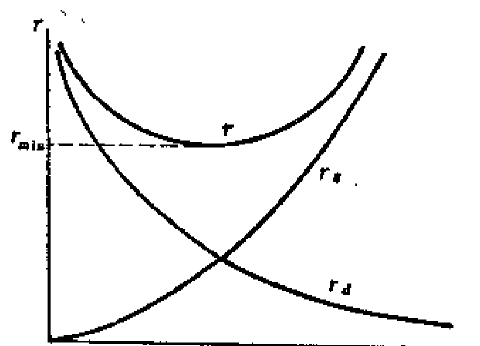


图 3.1.10 分辨率随孔径角的变化

由此可见，要提高分辨率，除了降低球差系数外，还可以减小电子波长，即提高电镜加速电压. 目

前高分辨电镜的加速电压已从 100kV 增至 200kV 以至 500kV.

中间镜和投影镜进一步把物镜的象放大,使之在荧光屏上聚焦以便用肉眼观察,或在底片上聚焦以便记录. 中间镜上方设选区光阑,以便获得选区的象和衍射的对应(见下一小节). 大家知道,缩小普通照相机光圈(即光阑),景深可以加大. 缩小光阑就是减小孔径角. 电镜中孔径角约 10^{-3},小得很,因此在物空间的焦深显著超过试样厚度. 相应地经高倍放大后在象空间的焦深很大,因此荧光屏上聚焦清楚时,离屏若干 cm 处的底片上也已聚焦清楚.

2. 阿贝成象原理和选区衍射

图 3.1.11 是电镜中从试样到荧光屏的光路图,其中(a)表示得到图象, (b)表示得到衍射图样. 电镜中透过试样的电子束是相干的, 也可以利用光学中的阿贝原理. 光路图反映了这一原理,经过晶体试样(或非晶态试样)的电子在物镜后焦面上形成二维衍射图样(或弥散衍射环),这相当于对试样下表面出射的电子波函数进行傅里叶变换. 从物镜后焦面衍射图样继续前进的电子在第一中间象平面上合成象, 这相当于对衍射图样进行逆傅里叶变换. 物镜后焦面放置物镜光阑,光阑孔愈大,通过的衍射束愈多, 愈能反映物的细节, 但当孔径角超过最佳值时分辨率将降低.

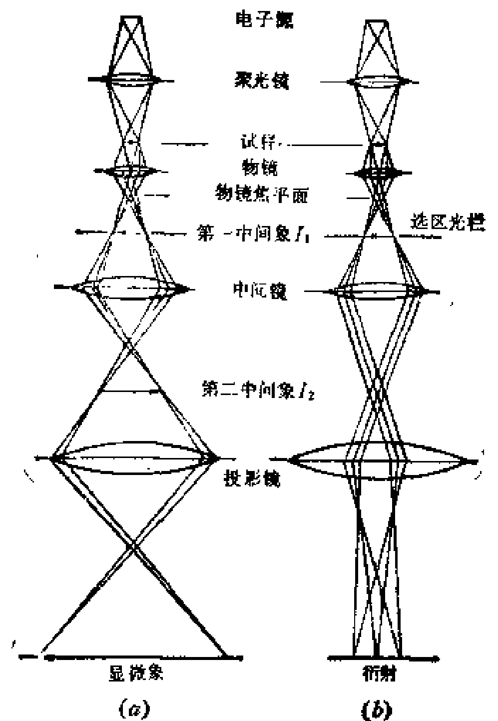


图 3.1.11 电镜光路图

明场象和暗场象依赖于物镜光阑的位置. 光阑孔只允许透射束通过成象时得到明场象; 光阑孔只允许衍射束通过成象时得到暗场象. 例如等厚条纹. 等倾条纹的明场象和暗场象都是如此得到的. 较老的电镜靠移动光阑孔到光轴以外获得暗场象, 这样做球差大. 较新的电镜中光阑孔始终放在光轴上,靠倾斜电子束获得暗场象. 拍摄晶格象时光阑孔较大,以便透射束和衍射束同时通过后成象. 一般电镜中放置几个孔径不同的物镜光阑以便操作者选用.

从图 3.1.11 可见，衍射图样出现在物镜后焦面上，象形成在第一中间象平面上；前者离中间镜远，后者离中间镜近．显然要使衍射图样在荧光屏上成象，中间镜的焦距应较大；要使象在荧光屏上成象，中间镜的焦距应较小．电子光学计算得出，磁透镜焦距和加速电压成正比，和透镜电流平方成反比．如调节透镜电流先得到象，则减小透镜电流使焦距增大后即可得到衍射图样．但这时得到的衍射图样不够明锐，调节聚光镜电流减小入射电子束的发散度、缩小选区光阑挡住杂散电子后电子衍射图样的质量大为改善，但此时曝光时间需延长至几十秒．

选区衍射和象的对应是电子显微术发展史上一个重要进展．从图 3.1.11 可见，如果中间象和选区光阑严格重合，则选区以外的电子均被光阑挡住，改变中间镜电流获得的衍射图样也来自同一选区．具体操作时先把物镜光阑撤出，此时选区光阑边缘常比较模糊，调节中间镜电流使选区光阑清晰成象，记下此时的中间镜电流以便以后实验时用．放入物镜光阑，保持上述中间镜电流，改变物镜电流使试样清晰成象，此时中间象必然与选区光阑重合．缩小选区光阑选取象中感兴趣的部分照相．保持电镜电流，改变中间镜电流拍摄选区衍射．以上操作说明，要使选区的象和衍射对应，第一中间象只能在选区光阑处而不能在他处形成，这时放大倍数也相应固定，相应地荧光屏上的总放大倍数也固定．由于物镜存在球差，使得衍射角较大的衍射斑来自位置略有不同的区域，但如果选区的大小不显著小于 1μm，象和衍射的对应还是良好的．

3．电镜基本应用参数的校正

衍射图样标定所需 $L\lambda$ 值的校正．图 3.1.12(*a*)是正空间电子衍射示意图，(*b*)是倒空间的厄瓦耳图．由于衍射角很小，(*a*) 中透射斑和衍射斑的距离 $R'=f\cdot 2\theta$(f 是物镜焦距)，经中间镜、投影镜放大后在底片上 R' 增大为 R，$R=L\cdot 2\theta$，这里的 L 称为镜筒长度．从厄瓦耳图可得

$$1/d=2\theta/\lambda,$$

消去 2θ 后得到

$$Rd=L\lambda. \tag{3.1.29}$$

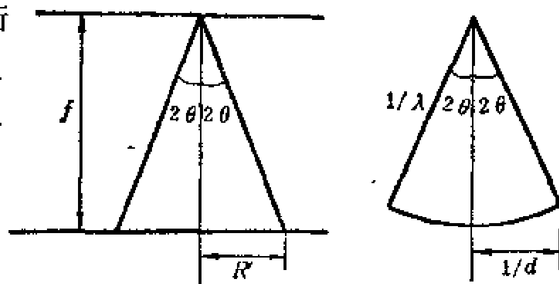


图 3.1.12 (*a*) 正空间的电子衍射；(*b*) 厄瓦耳图

L 值一般不能准确地知道，因此需要利用已知晶体的晶面间距值 d 和衍射底片上实测的 R 值以得到 $L\lambda$ 值．校正了 $L\lambda$ 值之后，即可从未知试样衍射图样上测得的 R 值计算对应的 d 值．由于试样离物镜的距离不可能完全固定，成象时物镜焦距 f 将有所变动，结果 L 值将相应地改变．为了减小误差，应该有意地改变试样高度，用标准试样(如金膜)测定 $L\lambda$ 随物镜电流改变的标准曲线．

放大倍数的校正．放大倍数较低时用光栅复型(每 mm1000 到 2000 条)进行测定．放大倍数高时用晶格象上已知晶面间距进行测定．选定若干中间镜电流，改变物镜电流聚焦获得不同放大倍数的象，得出放大倍数和中间镜电流之间的校准曲线．对放大倍数的准确度要求不高时可以利用仪器给出的放大倍数．

象和衍射图样相对转角的校正．从图 3.1.11 可见，试样经物镜、中间镜、投影镜倒置了三次，但衍射图样在物镜后焦面形成后只经中间镜、投影镜倒置二次．不仅如此，由于电子在磁透镜中

作螺旋状运动，象相对物将有一定角度的旋转，旋转角与磁透镜电流成正比．如上所述，获得象时中间镜电流大，获得衍射图样时中间镜电流小，由此可见象和衍射图样间有相对旋转．MoO_3薄单晶外形规则、赝正交晶胞基矢分别垂直和平行晶体边界，可以利用它测定象和衍射图样相对转角相对于中间镜电流的校准曲线．

4．主要附件

试样倾斜台．这是观察晶体试样时必不可少的附件．一张电子衍射图一般只提供二维结构信息，倾斜试样获得几张电子衍射图后就可得到三维结构信息．此外，双束、对称多束等条件均需仔细倾斜试样才能获得．

加热台、冷却台和拉伸台．这些附件允许在加热、冷却和加载拉伸过程中对试样进行原位(in-situ)观察，配备电影摄影机或录象装置后可以记录下动态变化过程．

扫描附件．它能将电子束聚细到nm量级并在试样上扫描，使透射电镜具备了扫描电镜的功能．对于薄膜试样利用细电子束可以在约10nm范围内进行微衍射和微分析．

X射线能谱装置．它利用电子束激发的标识X射线对薄试样进行微区成分分析．透射电子激发标识X射线的过程伴随能量的损失，在电子能量损失谱上出现电离内层电子的损失峰，利用电离损失峰也可以进行微区成分分析．这二种分析方法将在本章第三节中进一步介绍．

3.1.3 实验方法

1．薄试样制备

透射电镜只能观察约100nm厚的试样，透射电镜实验的关键之一是薄试样的制备．

薄膜的各种直接制备方法(如蒸发、溅射等)已在第一章介绍过，这里不再重复．

脆性材料薄试样的制备可用机械方法，对硬度不是非常大的材料，可在研钵中研磨．研磨时宜泡在无水酒精中．研磨成乳白色悬浮液后倒入小量筒，待粗颗粒沉淀后，取出有细颗粒的上部液体，滴到覆盖有炭膜的电镜铜网上，干燥后放入电镜即可对足够薄的粉末试样进行观察．

化学减薄方法原则上适用于所有材料．先将材料机械磨薄，将直径在3mm以下的片周围保护起来，放进适当的化学腐蚀液中，密切监视化学减薄过程，一发现薄片上出现孔洞立刻停止减薄，在孔洞周围将有足够薄的区域供电镜观察．

电解抛光方法适用于能导电的金属材料和半导体材料．对不同材料需选用不同的电解液．商品电解抛光仪上装有光导纤维，利用它可以在孔洞出现时自动停止减薄过程，使试样制备的成功率显著增大．

在赫什等著《薄晶体电子显微学》的附录中可以查到各种材料的化学减薄和电解抛光的具体资料．

离子溅射减薄方法[3]原则上也运用于所有材料．商品离子减薄仪可产生二束几keV能量Ar^+离子束，从二边对试样进行减薄．由于离子减薄的选择性不如化学减薄、电解减薄那样强，所以特别适于减薄具有复杂组织的材料．离子减薄的缺点是减薄速率很慢，因此必须事先将试样磨到几十μm厚，即使这样离子减薄的时间还需十小时左右．

萃取复型方法适合于将复杂组织中的微颗粒(如钢中的碳化物)萃取出来进行电镜观察. 这种方法是先在机械抛光的材料表面上蒸一层炭膜，用化学腐蚀液溶掉基体后微颗粒就附在炭膜上，待炭膜漂起后即可将之捞到铜网上放入电镜进行观察.

超薄切片方法是生物薄试样的标准制备方法. 此方法利用特制的玻璃刀在仪器上切下包埋好的生物组织的薄片. 对软金属材料可以用金刚石刀进行超薄切片，但切片过程将引起材料的损伤.

2. 衍射图样的指标化

单晶衍射的指标化. 如图 3.1.13 所示，在衍射图样中取包含透射斑点的边长尽可能短的平行四边形，量出 OA、OB、OC 的值 R_1、R_2、R_3 (因透射斑 O 一般很大，为提高精度常测量 AA′、BB′、CC′). 由 $Rd=L\lambda$($L\lambda$ 已知)得出晶面间距 d_1、d_2、d_3. 其他 d 值也可类似地得出，根据这些 d 值判定试样的晶体结构，方法是查阅 X 射线粉末衍射的 PDF 卡片(见第二章). 但对单晶衍射来说，还必须查出 d_1、d_2、d_3 的晶面指数 $h_1k_1l_1$、$h_2k_2l_2$、$h_3k_3l_3$，并且要求满足 OC＝OA＋OB，即

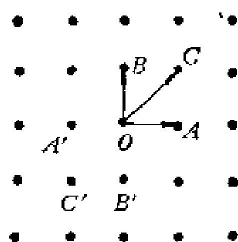


图 3.1.13 单晶衍射的指标化

$$[h_3k_3l_3]=[h_1k_1l_1]+[h_2k_2l_2]. \tag{3.1.30}$$

满足此条件时应该进行试探，例如根据对称性改变 h、k、l 的符号和次序. 若反复试探上述关系仍找不到，这说明需要另外换一张合适的 PDF 卡片(换一个合适的晶体结构)重复以上过程，直至式(3.1.30)满足. 指标化完成后电子束相对晶体的位向也可相应地确定下来. 单晶衍射束的再次衍射会引起额外衍射斑点的出现，在进行指标化时需注意到这一点.

多晶衍射指标化. 量出多晶衍射环的直径 $2R_1$、$2R_2$、$2R_3$ 等，由 $2L\lambda=2Rd$ 计算出 d_1、d_2、d_3等，和 PDF 卡片上的 d 值对照进行物相鉴定. 这里需要指出的是卡片上给出的 X 射线衍射强度值仍有参考价值. 这是因为当试样较薄或晶粒小时多晶试样的动力学衍射效应终究是次级效应. 此时如发现多晶衍射强度和卡片值有重大差异，就需要考虑多晶试样的择优取向问题.

3. 衍射衬度分析

除了等厚条纹和等倾条纹外，晶体缺陷、相变产生的沉淀粒子都会引起明场象或暗场象上的衬度. 对这些衍射衬度的定量计算可以参阅本章的参考书目. 在这里我们只介绍一些直观的定性的衍射衬度分析.

图 3.1.14 上部是空位盘二侧原子面塌陷而形成的刃型位错环. 如果在双束近似条件下离位错环较远处(环内或环外)晶面和电子束的夹角大于布喇格角($\theta>\theta_B$)，则衍射束弱、透射束强. 在位错环内侧 A 和 A′处位错引起的晶面弯曲，使此处的 $\theta=\theta_B$，从而衍射束增强、透射束减弱. 于是在位错环投影 BB′ 内侧出现位错环衍射衬度象 AA′. 图 3.1.14 下部给出了透射束象(成象)

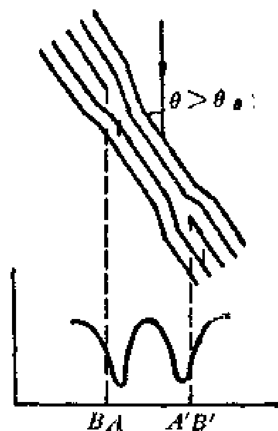


图 3.1.14 空位型刃型位错环的衍射衬度象

明场时的衬度．如果倾斜试样使离位错环较远晶面和电子束夹角 $\theta<\theta_B$，类似的分析可以告诉我们在位错环外侧将出现衬度．

对单个刃型或螺型位错的衬度都可以从位错附近的晶面弯曲进行类似的分析．对某些沉淀粒子在基体中引起的应变场的衬度也可以进行类似的分析．

对晶格象的简单分析也比较容易，将条纹间距除以放大倍数就可以得到晶面间距．对高分辨晶格象的衍射位相衬度进行定量分析就比较复杂，需要在电子计算机帮助下利用衬度传播理论进行模拟计算，并和高分辨象进行对照．

如果试样由二层晶格常数、位向相近的晶体叠合而成，在显微象上常可以观察到叠栅图．上下二层晶体晶面平行，晶面间距分别为 d_1 和 d_2，形成的平行叠栅图条纹间距为 $d_1d_2/|d_1-d_2|$；如果上下二层晶体的 d 相同，仅仅相对旋转一个小的角度 α，形成的旋转叠栅图的条纹间距为 d/α．

3.1.4 应用举例

透射电子显微术在固体材料研究中的应用多种多样，不胜枚举，这里只能介绍几个方面的实际例子．

1．晶体缺陷研究

利用透射电镜观察金属中位错、层错及其运动、增殖等过程，对金属物理学和材料科学作出了重要的贡献，在60年代形成高潮．以后对硅中缺陷和半导体器件中缺陷的观察，也取得许多重要的结果．对辐照损伤和离子注入引起的损伤也进行了大量的观察．用高压电镜（加速电压达1000keV）的高能电子模拟中子辐照，对加速核材料的研究工作起过显著的作用．

2．结构相变的研究

利用电镜对合金中各类相变过程，特别是相变初期进行了大量观察．例如用分析电镜同时观察了Al-Cu合金中G.P.区的片状形态、晶面间距的缩小和Cu原子的富集，观察了晶粒边界沉淀相粒子、晶粒内沉淀相粒子的形态和基体成分的变化等，使人们对合金中的相变过程的认识大为深化．

3．非晶态和准晶态的观察

电子显微术是鉴定非晶态的有力工具，不论电子衍射还是高倍放大显微象都可以用来研究非晶态的初期晶化过程．利用电镜观察了复杂非晶态磁性合金的晶化过程．1984年利用电镜观察到在急冷Al-Mn合金中的准晶态，引起了物理学家和材料科学家的广泛重视．

4．薄膜生长

透射电镜是观察薄膜初期生长的十分方便的工具．利用它对薄膜的成核长大过程、薄膜晶核在基底材料缺陷处或表面台阶上的优先成核等进行了细微的观察．近年来还观察到几十nm的Au小岛表面的表面再构．

5．表面和界面[4]

利用高分辨电镜对许多共格界面的结构进行了观察，其中硅和金属硅化物的界面结构研究得到了广泛的重视．对Au等贵金属的表面结构进行了直接的高分辨观察，观察结果说明，Au

(110)面上的(2×1)结构是[1$\bar{1}$0]原子列周期地缺损二分之一的结果.

§3.2 扫描电子显微术

扫描电子显微镜由电子枪、聚光镜(其中最接近试样的一个聚光镜常称为物镜)、电子束偏转线圈和信号探测系统等组成. 镜筒真空度约10^{-3}Pa. 电子束经聚光镜、物镜聚焦到厚试样表面,最小束斑直径可达nm量级. 电子进入试样后经过复杂的散射过程,产生二次电子、背散射电子、吸收电子、X射线、俄歇电子、阴极发光等信号. 普通扫描电镜利用前三种信号成象,增加一些附属装置后可以探测X射线、阴极发光等信号. 俄歇电子信号需要在超高真空条件下用来对清洁表面进行成分分析(见本书第四章),目前已有专门的扫描俄歇电子显微镜,但一般扫描电镜不能利用俄歇电子信号.

在这一部分我们将在"基本原理"中说明上述信号产生的过程,在"实验装置"中介绍仪器及成象原理,在"实验方法"中介绍有关的试样制备技术,最后介绍几个方面的应用.

3.2.1 基本原理

1. 电子在厚试样中的散射

电子在固体试样中的主要散射机制已在3.1.1中作过介绍,这里要介绍的是电子在厚试样中的复杂的散射过程. 可以将厚试样中多次发生的上述主要散射机制都看作随机事件,考虑每一次散射后能量和动量的变化;但这样的处理过于复杂. 为了简化,对各种散射作了比较,认为使电子方向发生变化的是弹性散射,各种非弹性散射引起的方向变化可忽略;认为使电子能量衰减的是单电子激发,其他非弹性散射引起的能量衰减可忽略. 单电子激发本来也是随机过程,但是为了简化,将单电子激发引起的能量衰减看作路程的连续函数,即采取所谓的能量连续衰减近似. 于是,复杂的电子散射过程被简化为:只把弹性散射看作随机过程,一次弹性散射后经过一段路程再发生一次弹性散射,在路程中能量连续地衰减;在路程末,方向发生变化. 这样的过程重复多次,直至电子的能量降到零,或电子经若干次方向改变后带着相当一部分能量又离开试样(背散射出试样).

处理随机的弹性散射的比较好的方法是蒙特卡罗模拟法. 简单的模拟计算选用如下的卢瑟福散射公式:

$$\cot\theta = bE/0.00072Z, \tag{3.2.1}$$

这里2θ是散射角、b是碰撞参量(单位是nm)、E是入射电子能量(单位是keV)、Z是原子序数. 碰撞参量是入射电子弹性散射前直线路径延长线到原子核的距离,它被处理为一个随机量. 考虑到碰撞参量处于b和$b+db$之间的几率正比于$2\pi b db$或$\pi d(b^2)$,蒙特卡罗模拟将b取为:

$$b = b_0(\mathrm{RN})^{1/2}, \tag{3.2.2}$$

这里的b_0是某一截止值,b超过b_0,θ过小可以忽略;RN是由计算机给出的0～1之间均匀分布的随机数. 这就是说,具体的散射角由每一个随机数决定.

散射的方位角由下式决定:

$$\phi = 2\pi(\mathrm{RN}), \tag{3.2.3}$$

这里的 RN 是另一个 0～1 之间的随机数．这个式子表示，从方位角看散射后的方向相对原来的方向是轴对称的．

图 3.2.1 是用蒙特卡罗方法模拟的十条电子的轨迹，弹性散射之间的路程(弹性散射自由程)应该随电子能量的降低而减小；但是为了简化，常常将这段路程固定为总路程的百分之一，即每一个电子运动的轨迹需要进行 100 次弹性散射的模拟．由图可见，有二个电子重新逸出表面成为背散射电子．此图引自志水隆一等的论文[5]，他们将内层电子的电离也处理成随机过程，并且模拟这些获得较高能量的内层电子的轨迹，在图中用虚线表示，由图可见，有一个内层电子电离后逸出了表面．一般需要模拟 1000 条或更多条电子轨迹才能使统计涨落足够小，显然蒙特卡罗模拟只能依靠电子计算机进行计算．

式(3.2.1)只考虑核电势对电子的散射，完全忽略电子云的贡献，更合理的公式可以是屏蔽的卢瑟福散射公式或量子力学中的分波法散射公式．

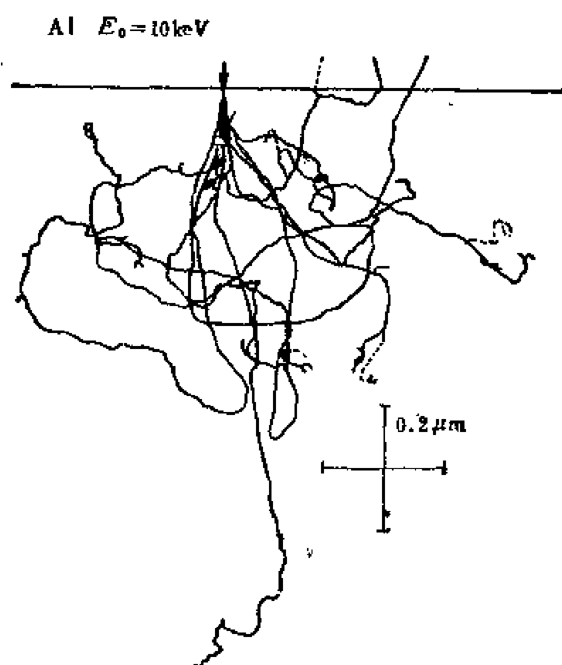


图 3.2.1　10keV 电子在 Al 中的十条运动轨迹

2. 阻止本领

阻止本领的定义是单位质量路程的能量损失，即

$$S = -\frac{1}{\rho}\frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}X}, \tag{3.2.4}$$

这里 ρ 是试样的密度，x 是曲折的入射电子的路程，ρx 是质量路程，公式中的负号表示电子能量随质量路程的增大而减小．阻止本领定义的本身包含了能量连续衰减近似．任何实物粒子在试样中都有自己的阻止本领，如某些原子物理教科书介绍过的 α 粒子的阻止本领．

电子显微学中常用的阻止本领公式是

$$S=-\frac{2\pi e^4 N_A Z}{A}\frac{1}{E}\ln\frac{1.166E}{J}. \tag{3.2.5}$$

这里 N_A 是阿伏伽德罗数、Z 和 A 分别是试样的原子序数和原子量，J 是平均电离能．它由下式定义：

$$\ln J=\left(\sum_{i=1}^{Z}\ln J_i\right)/Z \tag{3.2.6}$$

这里 J_i 是 i 电子的临界电离能．J 大约等于 13.5ZeV，在文献中还可找到更复杂的 J 的表达式．

从图 3.2.2 可见，阻止本领随 Z 增大而减小．阻止本领公式中 Z/A 随 Z 的增大从 0.5(He) 减小到 0.39(U)，变化不大，S 的减小主要是由平均电离能近似正比于 Z 而引起的．这说明原子序数愈大，原子中的电子平均起来说愈不容易被电离，阻止本领愈小．阻止本领还随电子能量的增大而减小，图 3.2.2 明显地表示出了这一点．入射电子能量愈高，与原子中电子相互作用的时间愈短，愈不容易使它电离，因此阻止本领愈小．

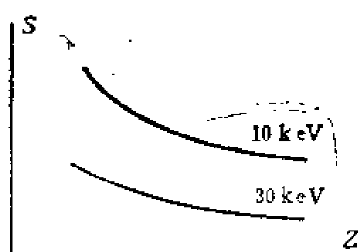


图 3.2.2　阻止本领随原子序数和电子能量的变化

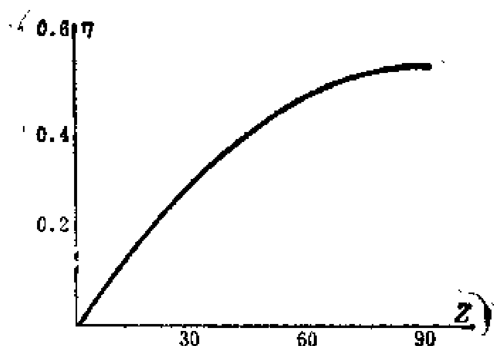


图 3.2.3　背散射系数随 z 的变化

3．背散射电子

从图 3.2.1 可以看到，有些电子经过曲折的路程可以折回表面并散射出来成为背散射电子．背散射系数是背散射电子数和入射电子数的比值，它和原子序数有明显的依赖关系，图 3.2.3 是背散射系数 η 随原子序数 Z 的变化曲线．开始时 η 增长较快、后来增长较慢，到 92 号元素U时，η 增至 0.52．背散射系数的这种增长可以从式(3.2.1)得到理解，此式说明 Z 愈大，散射角 2θ 愈大，多次散射后背散射的几率增大．

背散射系数和入射电子的初始能量关系不大，10～30keV 范围内的入射电子的背散射系数是常数．

背散射系数和试样倾角有关，图 3.2.4 是 8 种元素(从 Be 到 U)的 η 随试样倾角 α ($\alpha=0°$ 时垂直入射)的变化曲线．α 超过 30°以后背散射系数增加得很快．从图 3.2.1 可以明显地看到，随着试样倾角的增大，背散射电子将增多，因为倾斜的表面将有更多的机会和电子运动轨迹相交．

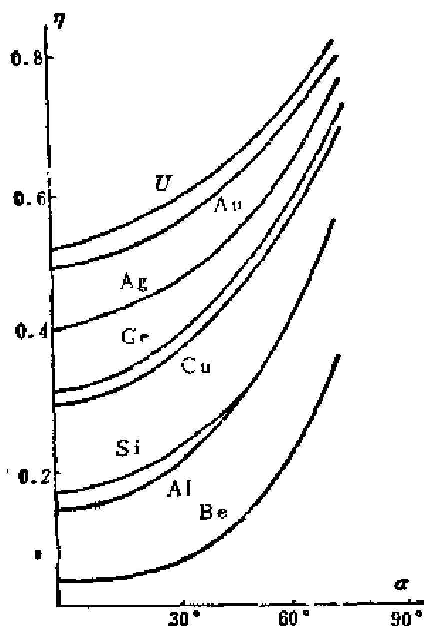


图 3.2.4　背散射系数和试样倾角的关系

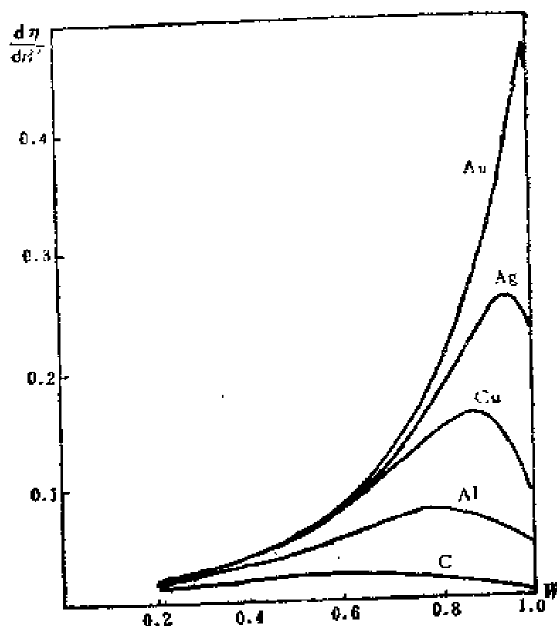


图 3.2.5　背散射电子的能量分布

图 3.2.5 是从若干元素试样背散射出来的电子的能量分布. 图上横坐标是约化能量W、它等于散射电子能量和入射电子能量的比值,因此$W\leqslant 1$; 纵坐标是单位约化能量间隔中的背散射系数 $d\eta/dW$. 显然将能量分布曲线积分后得到背散射系数,即

$$\eta=\int_0^1 \frac{d\eta}{dW}dW.$$

图 3.2.5 还说明,随着原子序数的增大,背散射电子能量分布峰值向高能量方向移动, 定义背散射电子的平均约化能量为

$$\overline{W}=\int_0^1 W\frac{d\eta}{dW}dW, \tag{3.2.7}$$

则 Al、Cu、Ag、Pt 的平均约化能量分别为 0.623、0.683、0.715 和 0.745,由此可见, 背散射电子的平均能量相当大。

背散射系数和背散射电子的能量分布能够用实验方法测定, 经常利用这些实验结果来检验蒙特卡罗模拟计算是否合适. 因为蒙特卡罗模拟计算中用了不少近似,如式(3.2.2)中的碰撞参量截止值 b_0 选用是否得当就需检验, 如果计算出来的背散射系数和背散射电子的能量分布与实验不符,就应调整 b_0 值,直至二者相符.

背散射电子的实验规律可以归结如下:原子序数愈大,散射角愈大,背散射机会愈多,背散射系数愈大;原子序数愈大,背散射离开表面之前在试样中的路程愈短,损失的能量愈少,因而背散射电子的平均能量愈大,试样倾角愈大,入射电子的轨迹靠近以至射出表面的机会愈多, 因此背散射系数愈大.

4. 不同元素厚试样中电子的散射

从阻止本领公式(3.2.5)可以积分得出入射电子在试样中的总路程 ρx_r，即所谓的 Bethe 质量路程(或射程)，因为式(3.2.5)是 Bethe 首先用量子力学导出的. 总路程的定义和积分公式如下：

$$\rho x_r=\int_0^{\rho x_r}\mathrm{d}(\rho x)=\int_{E_0}^{0}\frac{\mathrm{d}(\rho x)}{\mathrm{d}E}\mathrm{d}E=\int_0^{E_0}\frac{1}{S}\mathrm{d}E. \tag{3.2.8}$$

图 3.2.6 是 C(Z=6)到 Au(Z=79)的几个元素试样中总路程和入射电子能量的关系. 由图可见，从 C 到 Au 总路程增加了一倍多，但需要指出，Au 的 ρ 比 C 大好几倍，如果就几何路程而言，Au 中的路程要比 C 中的短.

入射电子的质量穿透深度 ρz_r 显然比 ρx_r 小. 不同元素的 ρz_r 近乎相等，这是因为 Z 大时虽然 ρx_r 大，但路程曲折，使得入射的质量深度近乎相等. ρz_r 的经验公式如下：

$$\rho z_r=aE_0^n, \tag{3.2.9}$$

这里 a 是常数，n 处于 1.5～1.7 之间. 这一经验公式可由实验得出. 实验时测量能量为 E_0 的电子入射不同厚度薄膜后的透过率，取透过率为(例如)2%时膜厚为穿透深度，测定一系列 E_0 下的穿透深度，即可得到上式.

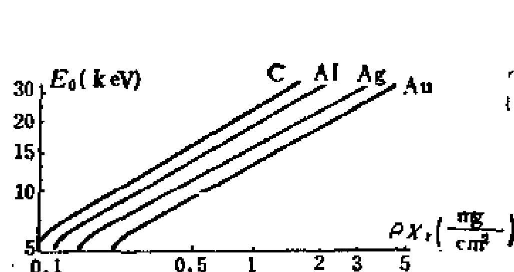


图 3.2.6 不同元素中电子的总质量路程 ρx_r 和电子能量 E_0 的关系

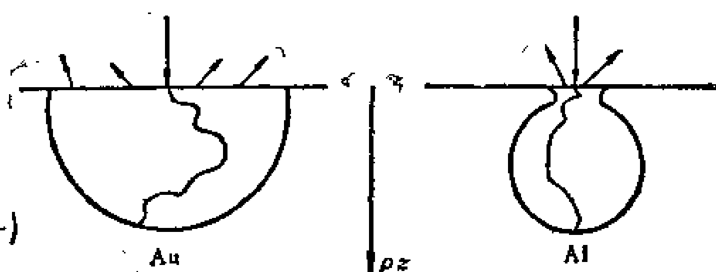


图 3.2.7 Au 和 Al 厚试样中电子的散射

不同元素 Au 和 Al 厚试样中的电子散射可以用图 3.2.7 示意. 此图表示 Au 中电子轨迹比 Al 中曲折，Au 中电子散射的范围近于半球状，Al 中电子散射范围近似液滴，二者的 ρz_r 很相近，由于 Au 中道路曲折总质量路程比 Al 中的大. 此外此图还表示出 Au 的背散射系数大于 Al，因此 Au 的背散射电子显著地多于 Al.

5. 薄试样中电子的散射

从图 3.2.1 可见，试样变薄后透射过薄试样的电子数将增多，背散射电子将减少；当试样很薄(远远小于穿透深度)时，入射电子绝大部分穿过试样，背散射电子很少，电子束在试样中横向扩展很小. 图 3.2.8 是电子透射率和背散射系数随 Cu 膜厚度的变化曲线. 由图可见，电子的穿透质量深度近 400μg/cm²，背散射系数达到饱和时的质量厚度约为穿透深度的 1/3. 试样更

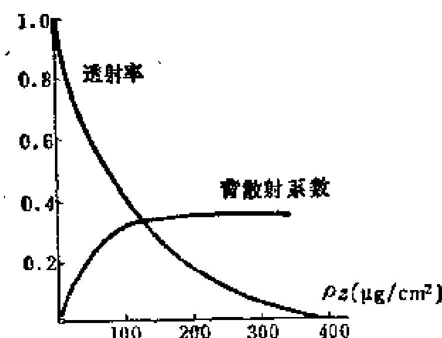


图 3.2.8 电子的透射率和背散射系数随试样厚度的变化

薄时，背散射系数以接近直线的关系下降为零. 透过试样的电子数可用指数衰减律表示如下:

$$I=I_0\exp(-\gamma\rho z), \tag{3.2.10}$$

这里 γ 是质量衰减系数(或称 Lenard 系数)，I_0 是入射电子数. 质量衰减系数的经验公式是

$$\gamma=1.4\times10^{10}E_0^{-1.5}, \tag{3.2.11}$$

这里 E_0 的单位是 eV，γ 的单位是 $\mathrm{cm^2/g}$.

透射率为 0.98 时，Al、Cu、Ag、Au 在不同 E_0 下的厚度计算值(单位为 nm)见下表.

E_0 (keV)	厚　度(nm)			
	Al	Cu	Ag	Au
20	15.2	4.6	3.9	2.1
50	60.0	18.1	15.4	8.4
100	170	51.0	43.6	23.0

由此可见，一定厚度的试样对高能量电子可以算是薄试样，但对低能量的电子就不一定能算是薄试样；另外同样几何厚度的试样的电子透射率可以随原子序数而有很大的差异，因此衡量试样的厚薄应以质量厚度为参数.

电子束在薄试样中的扩展度 b 是电子束到达下表面时的直径和入射到上表面时直径之差，它的经验公式是

$$b=6.25\times10^5\frac{Z}{E_0}\left(\frac{\rho}{A}\right)^{1/2}t^{3/2}\ (\mathrm{cm}), \tag{3.2.12}$$

这里 ρ 的单位是 $\mathrm{g/cm^3}$，厚度 t 的单位是 cm，E_0 的单位是 eV. 利用此式计算得 100keV 电子经过 1μm 铝膜后电子束扩展 257nm，经过 0.1μm 铝膜后扩展 8.1nm，经过 0.01μm 铝膜后扩展 0.26nm. 由此可见，用 nm 量级直径电子束入射到薄试样上，可以大大缩小探测的范围.

6. 二次电子

二次电子指试样内电子被入射电子激发并逸出表面的电子[8]. 绝大多数二次电子能量很小. 图 3.2.9 是能量大于 100eV 的入射电子激发出来的二次电子的能量分布曲线. 峰值在2eV 左右. 50eV 以上的二次电子的数目非常少，在统计二次电子数目时可以忽略不计. 50eV 以下二次电子数(能量分布曲线下面的面积)和入射电子数之比称为二次电子产额.

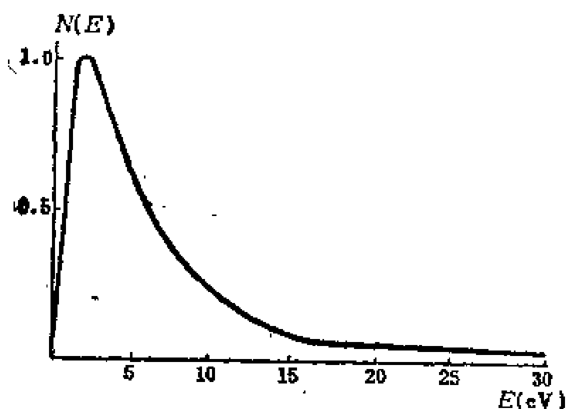


图 3.2.9　二次电子的能量分布曲线(峰值为 1)

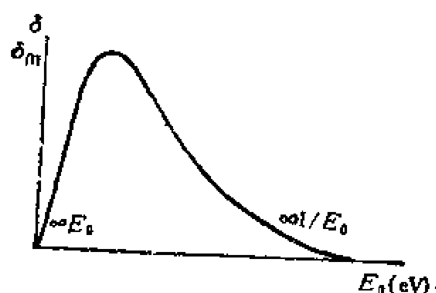


图 3.2.10　二次电子产额 δ 和入射电子能量 E_0 的关系

图 3.2.10 是二次电子产额 δ 随入射电子能量 E_0 的变化曲线. 实验得出,低能端 $\delta \propto E_0$, 高能端 $\delta \propto 1/E_0$. 产额极大值 δ_m 和相应的入射电子能量 E_m 的值见下表. 由表可见, 金属和半导

金属	Mg	Al	Ti	Fe	Cu	Ag	W	Pt
δ_m	0.95	0.95	1.1	1.3	1.3	1.5	1.35	1.8
E_m(eV)	300	300	800	350	600	800	650	800

半 导 体	Si	Ge	PbS	金刚石	石墨
δ_m	1.1	1.1	1.2	2.8	1.0
E_m(eV)	250	400	500	750	250

绝缘体	云 母	SiO_2	Al_2O_3 膜	NaCl 单晶	MgO 单晶
δ_m	2.4	2.4	1.5～9.0	14	23
E_m(eV)	300～384	400	350～1300	1200	1200

体的二次电子产额极大值大多在 1～2 之间,只有金刚石由于禁带宽产额较大;和金刚石不同,石墨属于导体,产额较小,绝缘体禁带宽度更大,产额极大值显著地大于 2,甚至可以达到 10 以上. 绝缘体产额极大值和试样状态关系很大,如 NaCl 蒸发膜的值只有 6～7,比 NaCl 单晶的值小一半; 而上述 MgO 单晶的值是真空中解理后测得的. E_m的值均在 1keV 左右. 上述数值是在电子垂直入射试样时测得的.

二次电子的逸出过程也是弹性和非弹性散射过程. 使二次电子损失能量的机制主要是和其它价电子的碰撞. 绝缘体禁带宽, 二次电子不易使其它价电子激发到导带, 非弹性散射自由程长,因此二次电子较易逸出表面,产额比金属、半导体显著地大.

可以用指数衰减律表示二次电子的逸出几率(式(3.2.10))类似, 即逸出几率为 $e^{-x/\lambda}$, 这里的 x 是二次电子逸出前在试样中经过的路程, λ 是二次电子自由程, 对金属、半导体来说它约为 2～3nm, 绝缘体中自由程可以增大近一个量级. 二次电子从试样中逸出的深度显然限制在(例如)3λ 之内,有时把 3λ 称为取样深度.

试样倾角 α(垂直入射时 $\alpha=0°$)的影响很大. 这首先是由于试样倾角愈大,入射电子在二次电子取样深度范围内经过的路程愈长, 在这段路程激发出的二次电子数将增加到垂直入射时的 $\sec\alpha$ 倍. 其次, 背散射电子数目也随倾斜角增大而增多, 背散射电子在取样深度范围内激发的二次电子数也相应增多.

实验得出,Ni 试样倾斜 α 后二次电子产额 δ_α 可用下式表示:

$$\delta_\alpha = \delta_0 \exp\left(\frac{1-\cos\alpha}{2.2}\right)$$

这里 δ_0 是垂直入射时的产额. 当 α 增大到 80°,产额增大到 δ_0 的近 1.5 倍. 这一现象是凹凸不平

试样的二次电子象衬度的主要来源.

7. 电子-空穴对的产生

碰撞参量很小时,内层电子可以被激发,随后产生标识 X 射线光子和俄歇电子. 碰撞参量较大时,半导体或绝缘体中的价带电子可以被激发到导带,形成电子-空穴对. 入射电子激发电子-空穴对时损失的最小能量等于禁带宽度(价带顶电子激发到导带底),入射电子显然可以将价带中更低能级上的电子激发到更高的导带能级上去,此时入射电子损失的能量显著超过禁带宽度,此外还需考虑入射电子激发声子而损失的能量. 经过计算,在禁带宽为 1.1eV 的硅中,每激发一个电子-空穴对,入射电子平均损失 3.8eV.

在 p-n 结处或肖特基结处产生的电子-空穴对会被结区自建电场分开,如果有外加偏压时可以将反向运动的电子流和空穴流引出,得到电子束感生电流信号.

电子-空穴对的复合可以产生荧光,由于这种荧光是阴极射线(电子)引起的,因此被称为阴极发光. 电子-空穴对还可以通过非辐射跃迁而复合,这种复合不发光. 半导体中的缺陷常常是非辐射跃迁中心,当电子束扫描到半导体缺陷(如位错)处阴极发光信号弱,当电子束离开缺陷后阴极发光信号强,因此利用阴极发光信号可以探测半导体单晶中的位错等缺陷.

3.2.2 实验装置

扫描电镜和电子探针虽然有各自的特点,如前者以显微成象为主,后者以微区成分分析为主,但二者各自吸取对方的优点,以致二者的区别日益缩小,结构上也很相近,这里一起介绍它们的主体结构.

1. 主体结构

图 3.2.11 是扫描电镜和电子探针的主体结构示意图. 从电子枪发出的电子束(能量一般在 30keV 以下)经聚光镜(一般有二个)、物镜聚焦后入射到试样上,试样发出的二次电子和背散射电子由电子探测器探测. 探测器前可以加 100V 左右的正偏压和负偏压,加正偏压时可以把不同方向出射的低能量的二次电子拉向探测器,增强二次电子信号. 背散射电子能量高,只有直接射向探测器时才能被探测到,因此背散射电子信号比二次电子信号弱得多. 探测器前加上负偏压时,二次电子受阻挡,这时探测到的仅仅是背散射电子信号. 目前许多仪器把二次电子探测器和背散射电子探测器分开,例如在试样上方另加环状背散射电子探测器,接收更多的背散射电子,提高背散射电子象的分辨率.

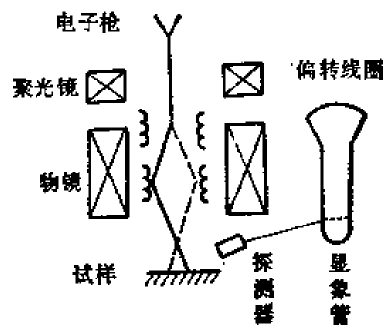


图 3.2.11 扫描系统结构示意图

二次电子探测器由闪烁体和光电倍增管组成. 闪烁体将电子信号变换成光信号,光电倍增管将光信号变换成电信号并放大后送入仪器的电子学系统.

单独的背散射电子探测还可以利用固体探测器. 固体探测器实际上是一个加上偏压的 p-n

结Si器件，高能量的背散射电子在p-n结处产生电子-空穴对，电子和空穴被p-n结自建电场分开产生信号，原理和上一节介绍的束感生电流相同.

从试样出射的背散射电子和二次电子(当入射电子能量为10～30keV时前者约为后者的2～5倍)总数比入射电子少，因此这部分多余电子将被试样吸收，从导电试样接出灵敏电流计再接地，就可以得到吸收电子信号. 二次电子信号和吸收电子信号大体上互补，二次电子信号强时，吸收电子信号弱；或反过来. 利用灵敏电流计还可以在加有偏压的半导体试样上得到束感生电流信号.

可以在半导体器件试样上加偏压，使器件局部地区带上正几伏偏压，这一正偏压足以拉回许多出射的二次电子，使二次电子象上出现所谓的电压衬度.

为了收集更多的阴极荧光，可以在试样上方配置凹面反射镜将阴极荧光会聚，再在焦点处用光电倍增管或单色器(可测阴极发光光谱分布)进行测量.

电子激发的X射线可以用X射线光谱仪或X射线能谱仪进行测量(见本章第三节). 在扫描俄歇电子显微镜中用筒镜分析器探测俄歇电子(见第四章).

2. 扫描放大装置

由图3.2.11可见，在物镜内部有二组偏转线圈，由锯齿波发生器向线圈供电后可以使电子束在试样上扫描，锯齿波发生器同时使显象管内电子束作同步扫描，探测器得到的信号加到显象管栅极，调制显象管上的亮度形成图象. 如试样上扫描范围是10μm×10μm，显示屏上扫描范围是10cm×10cm，放大倍数就是10000倍. 改变试样上的扫描范围，就可以得到不同放大倍数的象. 不同信号输入显象管可以得到不同信号的象，如二次电子象、背散射电子象、吸收电子象等等.

一般仪器上有二个显象管，短余辉显象管供观察用，分辨率高的长余辉显象管供照相用. 显象部分除了有通常的亮度调节、衬度调节等旋钮外，有时还有灰度调节钮，以便使图象的衬度层次更加调和.

3.2.3 实验方法

1. 试样制备[7]

扫描电镜的试样在真空中观察，要求试样清洗并干燥后放进去观察. 扫描电镜可以观察尺寸为几mm甚至更大的厚试样.

要对试样微区成分进行定量分析或用背散射电子显示微区原子序数差别时要求试样表面光洁. 试样制备方法和金相显微镜试样制备方法相同，先机械磨光再机械抛光.

试样用含银粉的导电胶粘在试样台上或用机械方法固定在试样台上. 绝缘体试样在电子束照射下电荷会积累起来，产生很高的局部电场排斥入射电子，甚至会引起放电. 因此绝缘体试样应事先蒸上碳膜和金膜，使样品表面不积累电荷. 粉末试样可用火棉胶溶液固定在试样台上或粘在胶纸上，再蒸碳、蒸金使之导电.

二次电子产额随入射电子能量的减小而增大，二次电子、背散射电子产额随试样倾角的增大

而增大，把入射电子能量降到 1keV 左右，把试样倾斜 45°以上，可以减少以至消除电荷在绝缘试样上的积累，此时可以观察不蒸导电膜的绝缘试样．但把入射电子能量降得如此之低会使通常的扫描电镜分辨率大大降低．目前正在发展的低压扫描电镜能够在使用 1keV 入射电子时保持较高的分辨率．

矿物和生物试样不导热，电子束引起的温升会损伤试样．电荷积累会引起这些试样中易扩散的正离子向负电中心迁移．减轻这些电子辐照损伤的主要方法是降低入射电子的束流密度并减少局部辐照的时间．

2. 分辨率和衬度

二次电子象的分辨率可以达到几个 nm；背散射电子象的分辨率优于 100 nm；标识 X 射线象的分辨率约为 1 μm．这是由于图象的分辨率决定于信号集中产生的范围．

二次电子可以由入射电子产生，也可以由背散射电子产生．在原子序数较大的试样中背散射系数较大，加上背散射电子能量降低，从而二次电子产额较高，因此背散射电子产生的二次电子数可以达到入射电子产生的二次电子数的 50% 或更多．但是入射电子产生的二次电子集中在比束直径稍稍大一些的区域内，而背散射电子产生的二次电子分散在比束直径大 100 nm 量级的范围内，因此当电子束直径为几个 nm 时，二次电子集中产生的范围也只有几个 nm，这也就是二次电子象的分辨率．

背散射电子的产生范围较大，标识 X 射线产生的范围更大，因此分辨率差．

背散射系数随平均原子序数的增大而增大．抛光试样不同区域如有不同的成分，其平均原子序数就有差别，出射的背散射电子数也就不同．好的背散射电子探测器可以区别平均原子序数差别约为 1 的不同区域．

不论二次电子象、背散射电子象还是其他信号的象，相邻象元的信号差 ΔS 必须超过噪声 N 的 5 倍才能被鉴别开．衬度的定义是 $\Delta S/S$（S 是相邻象元的平均信号），因此衬度必须满足下式才能区别相邻象元：

$$\Delta S/S > 5S/N, \tag{3.2.13}$$

这里的 S/N 是信号噪声比．提高信号噪声比，就可以区别衬度更小的相邻象元．二次电子探测器前加正偏压以接收更多的二次电子，在试样上方设置环状背散射电子探测器以接收更多的背散射电子等等，都是为了提高信号噪声比．增大入射电子束流，也可以提高信号噪声比，但由于电子光学系统存在象差，提高束流的同时束直径将增大，因此在衬度较小的场合，为了提高信号噪声比，常常不得不增大束流并相应降低了分辨率．实际上扫描电镜的分辨率是在衬度很大的特制试样（如带有很小间隙的金膜或镀上金膜的微颗粒）上得到的．对于衬度较小的常规样品，分辨率要差得多，具体的估算得出，衬度在 0.01～0.1 范围时，分辨率降为 230～23 nm．要使分辨率达到 5 nm，衬度应为 0.5．

比较平坦的试样的衬度往往不够大，倾斜试样增加二次电子产额，有助于观察这些试样的细节．以掠射角度向试样表面蒸金，可以提高衬度．

3. 电子沟道图样的获得

1967 年首先在实验上发现半导体单晶在电子束扫描时出现与晶体结构有关的电子沟道图样．获得这种图样的条件是扫描角度的变化达到±5°和晶体要完整，利用背散射电子信号时衬度可达 5%．电子沟道图样使扫描电镜获得晶体结构分析功能、对电子沟道图样机制的解释需要电子衍射动力学理论．改进后的选区电子沟道图样可在 10 μm 范围内进行结构分析[2]．

3.2.4 应用举例

1．断口分析

断口分析在材料研究和事故分析中的作用很大，国内外已经将各种典型断口的扫描电镜照片编成图谱，以便查阅对照．

图 3.3.12 是钢的韧性断口[8]的二次电子象，韧性断口由许多韧窝组成，它的中心部分深凹、呈很黑的衬度，它的边缘部分凸起、呈很白的衬度，韧窝中常有球状硅酸盐夹杂物．照片说明，夹杂物集中时易引起断裂．

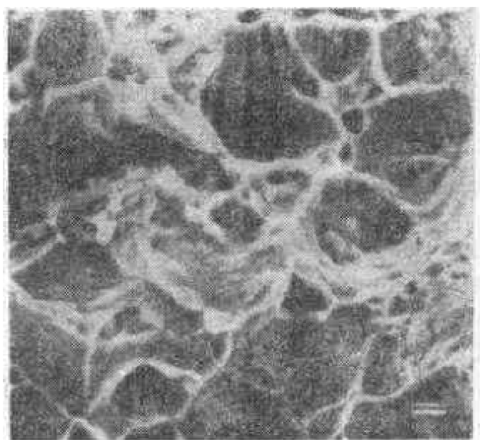


图 3.2.12 钢的韧性断口的二次电子象．图的上面的线段长 5 μm．

2．颗粒体分析

颗粒体分析在粉末冶金、陶瓷材料研究、催化剂研究等方面应用广泛．利用扫描电镜可以测量颗粒的形状和大小，多孔材料的空隙等．利用扫描电镜还可以观察一系列薄膜现象，如半导体单晶上金属薄膜缩聚成小岛的过程等．低熔点金属在蒸发过程就缩聚成小岛，图 3.2.13 就是一例，图中的球冠状小岛是蒸到锗单晶的In-Ga50wt%合金．许多小岛直径远远小于 1 μm．

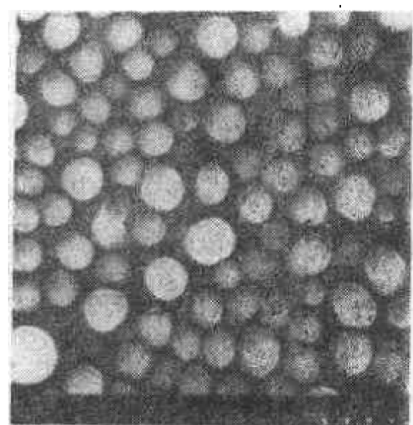


图 3.2.13 锗单晶上的 In-Ga50wt%合金球冠状小岛．图下方标点总长 0.6 μm．

3．原子序数衬度

背散射系数随试样局部地区平均原子序数的增大而增大．在组分不均匀的合金（例如铸造状态合金）和矿物中存在平均原子序数不同的相，在抛光表面利用高效率背散射电子探测器可以

区分平均原子序数差别只有 1 的不同的相.

4. 电压衬度、束感生电流、阴极发光衬度[9]

在半导体材料和器件研究中利用电压衬度可以检查出大规模集成电路失效的部位，利用束感生电流可以测定少子扩散长度、p-n 结质量，利用阴极发光和束感生电流可以测定材料中的缺陷等. 目前在先进的半导体器件流水线上已经把扫描电镜组装在内作为常规的中间测试工具.

§3.3 电子探针微区成分分析

电子探针 X 射线微分析仪发展得比扫描电镜早. 早期的电子探针利用 X 射线光谱仪测定试样发出的标识 X 射线，近期的电子探针大多同时配备了 X 射线能谱仪. 目前许多扫描电镜也配备了 X 射线能谱仪. 二种仪器的差异日益缩小.

X 射线光谱仪能测定 Be(Z＝4)以上各元素的标识 X 射线，通常的 X 射线能谱仪只能测定 Na(Z＝11)以上各元素的标识 X 射线，近几年来发展得比较成熟的超薄窗口和无窗口 X 射线能谱仪可以测定 B(Z＝5)以上各元素的标识 X 射线.

X 射线光谱仪探测效率低、信号弱，要求入射电子束流较大，此时束斑也相应增大. X 射线光谱仪一次实验只能测定一种元素的标识 X 射线，因此许多仪器均配备二套光谱仪. X 射线能谱仪探测效率高，要求入射束流较小，它能同时测定各个元素的标识 X 射线. 但能谱仪对 X 射线的能量分辨率比光谱仪差一个量级，相应地信号-噪声比(峰-背底比)差一个量级，使探测元素含量的下限增大. 能谱仪结构简单、操作方便，发展得更为迅速，它不仅在扫描电镜上、而且在透射电镜上得到广泛的应用.

目前透射电镜上已开始配备电子能量损失谱仪，利用电子能量损失谱中的电离损失峰也可以对薄试样进行微区成分分析.

下面我们先介绍基本原理，再介绍 X 射线光谱仪和能谱仪，最后介绍定性和定量分析方法及应用实例.

3.3.1 基本原理

在本章的第一节和第二节中，已经介绍了电子在试样中的散射过程. 散射过程包括内层电子的激发、内层电子激发后的弛豫过程发射标识 X 射线和俄歇电子，内层电子激发过程本身使入射电子能量损失谱中产生电离损失峰.

1. X 射线在厚试样中的分布

入射电子使原子中单电子激发的截面即总电离截面 σ_S 可表示为

$$\sigma_S=\sigma_K+\sigma_{L_1}+\sigma_{L_2}+\sigma_{L_3}+\sigma_{M_1}+\cdots \tag{3.3.1}$$

这里的 σ_K、σ_{L_1} 等是 K、L_1 等内层电子的电离截面. 文献中电离截面的公式(理论公式或经验公式)很多[10]，有的差别相当大. 比较简单的 K 电子电离截面公式是

$$\sigma_K=7.92\times10^{-14}\ln U_K/E_K^2U_K. \tag{3.3.2}$$

稍为复杂一些的电离截面公式是

$$\sigma_j=\frac{6.51\times10^{-14}Z_jb_j}{E_j^2U_j}\cdot\ln\frac{U_j}{0.41+0.59\exp(1-U_j)}, \tag{3.3.3}$$

这里，

$b_j=0.35,\quad Z_j=2\quad (j=K)$；

$b_j=0.25,\quad Z_j=8\quad (j=L)$；

$b_j=0.25,\quad Z_j=18\quad (j=M)$；

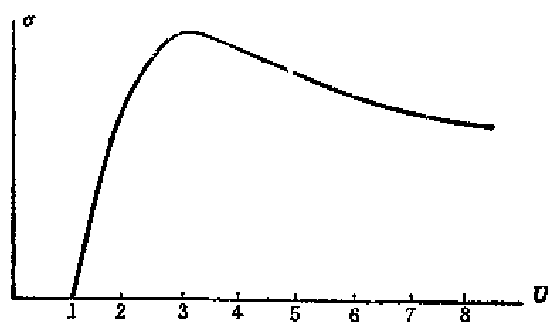


图 3.3.1 电离截面和过电压比的关系

上式中的 $U_j=E_0/E_j$、即入射电子能量和 j 电子临界激发能的比值，文献上常称之为过电压比．上式中能量的单位是 eV，电离截面的单位是 cm^2．电离截面曲线如图 3.3.1 所示，过电压比 $U<1$ 时，电离截面为零，电子电离几率为零．电离截面的峰值在 U 约为 3 处．从图可见，电离截面在 U 较大时下降较缓慢，因此对于同一入射电子能量而言，电离截面随临界激发能的下降而显著增大．实际上 L_1、L_2、L_3 等不同支壳层电子的电离截面应有不同的电离截面公式，因此 σ_s 可以直观地表示成图 3.3.2 那样的各支壳层电离截面之和．30 keV 入射电子激发 Cu K 电子的截面约为 10^{-22} cm^2，同样能量电子激发 Cu 的 L 电子的截面比 K 电子电离截面大几十倍．

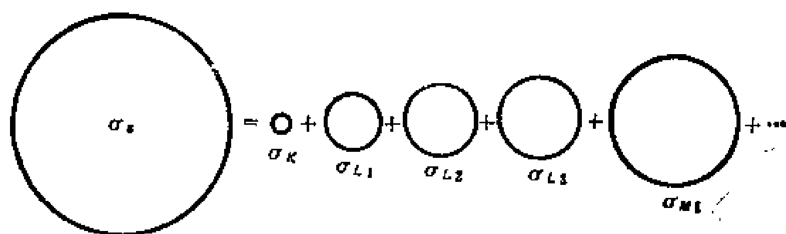


图 3.3.2 各支壳层电离截面示意图

空穴产生的弛豫过程可以发射标识 X 射线(辐射跃迁)和俄歇电子(非辐射跃迁)．辐射跃迁的几率用荧光产率 ω_X 表示，它是辐射的标识 X 光光子数和空穴数的比值，这里的标识 X 光光子包括同一系的所有 X 光光子（如 K 系的 K_{α_1}、K_{α_2}、K_{β_1} 等光子)．荧光产率是原子序数的函数，由图 3.3.3 可见，K 系 X 射线荧光产率随原子序数的增大而迅速增大，在原子序数较大时可以接近于 1．L 系荧光产率显著低于 K 系荧光产率，而 M 系荧光产率又比 L 系低许多．俄歇电子的产率的变化趋势正好相反，因为 K 系俄歇电子产率和 X 射线荧光产率之和等于 1，对 L 系和 M 系来说，二种产率之和接近于 1.

图 3.3.4 是 K 系、L 系、M 系标识 X 射线发射的能级跃迁图.[11] 能级间较粗的联线表示这些谱线强度较大．各标识谱强线相对强度大体上如下：K_{α_1}(100)，K_{α_2}(50)，K_{β_1}(20)；L_{α_1}(100)，L_{α_2}(10)，L_{β_1}(40～50)，L_{β_2}(20)；M_α(100)，M_β(45)，这里括号中的值是相对强度．

不同元素不同谱线的光子能量有可能相差很小，如 M_0 的 L_{α_1} 线和 S 的 K_α 线的能量仅差 17 eV，pb 的 M_α 线和 S 的 K_α 线的能量仅差 12 eV．这些能量相近的谱线在 X 射线能谱中严

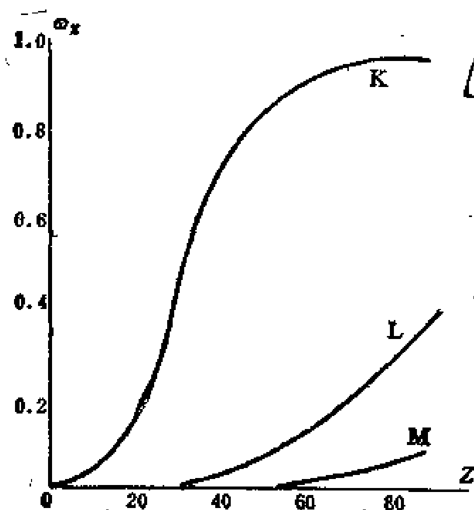


图 3.3.3 K 系、L 系、M 系荧光产率和原子序数的关系

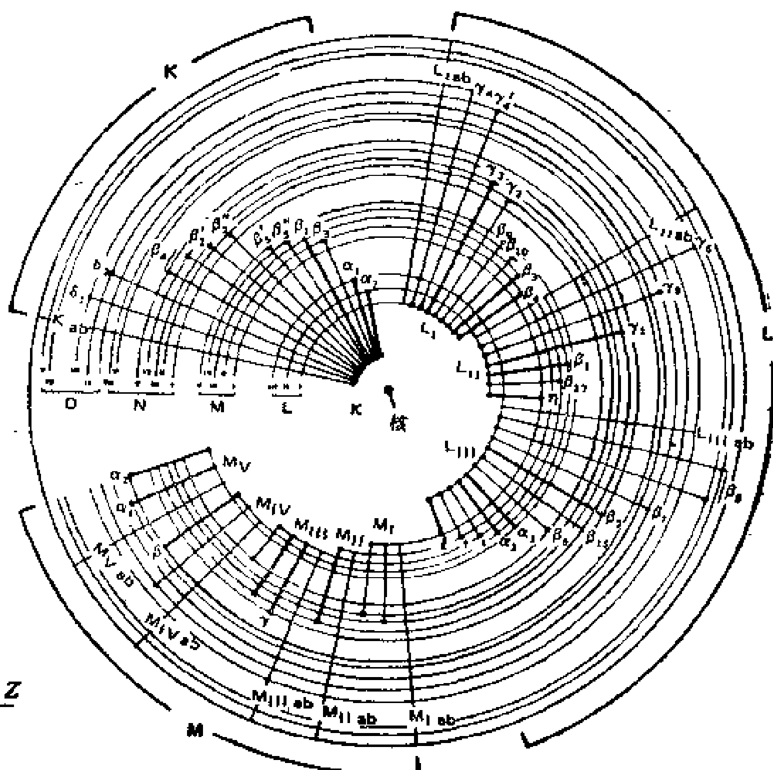


图 3.3.4 K 系、L 系、M 系标识 X 射线发射时的电子能级跃迁图

重地重叠，这时需要专门的数据处理程序进行重叠峰的剥离. 一般我们利用最强线进行成分分析，谱线严重重叠时常选用次强线进行分析.

同一条标识 X 射线能量和原子序数间有近似的简单关系，即莫塞莱定律，如 K_α 线的频率 ν 符合

$$\nu=R(Z-1)^2\left(1-\frac{1}{2^2}\right), \tag{3.3.4}$$

L_{β_1} 线的频率符合

$$\nu=R(Z-7.4)^2\left(\frac{1}{2^2}-\frac{1}{3^2}\right), \tag{3.3.5}$$

这里的 R 是里德伯常数. 这些公式不够准确，目前实际使用的是由标识线实验值拟合得到的经验公式，如：

$$E_X=\exp(B_1\ln^2 Z+B_2\ln Z-B_3), \tag{3.3.6}$$

这里 E_X 是标识线能量，B_1，B_2，B_3 是各条谱线的系数.

顺便提一下临界激发能也有类似的拟合公式：

$$E_j=\exp(A_1\ln^2 Z+A_2\ln Z-A_3), \tag{3.3.7}$$

各支壳层有自己的拟合系数 A_1、A_2 和 A_3.

定义某一谱线在该系中的比率为 L，如：

$$L_{K\alpha}=K_{\alpha}/(K_{\alpha}+K_{\beta}), \tag{3.3.8}$$

$$L_{L\alpha}=L_{\alpha}/(L_{\alpha}+L_{\beta_1}+L_{\beta_2}+\cdots), \tag{3.3.9}$$

这里的 K_{α} 包括 K_{α_1} 和 K_{α_2}，L_{α} 包括 L_{α_1} 和 L_{α_2}.

这样某一标识 X 光光子数 n'_{X} 可写为

$$n'_{\mathrm{X}}=n_j\omega_j L_j,$$

这里 n_j 是入射电子的能量从初始值 E_0 降到 E_j 的过程中激发的 j 空穴数. n_j 可以由下式得出:

$$\begin{aligned} n_j&=\int_0^{x_j}\sigma_j\frac{N_{\mathrm{A}}\rho}{A}\mathrm{d}x=-\int_{E_j}^{E_0}\sigma_j\frac{N_{\mathrm{A}}\rho}{A}\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}E}\mathrm{d}E\\ &=\int_{E_j}^{E_0}\frac{N_{\mathrm{A}}}{A}\frac{\sigma_j}{S}\mathrm{d}E, \end{aligned} \tag{3.3.10}$$

其中 x_j 是电子能量从 E_0 降到 E_j 所经过的路程，$N_{\mathrm{A}}\rho/A$ 是单位路程上遇到的原子数，S 等于 $-\mathrm{d}E/\rho\mathrm{d}x$ 是阻止本领，σ_j 是 j 电子电离截面.

由于背散射电子的能量常常超过 E_j，这些高能量的背散射电子离开试样后损失了激发 j 空穴的机会，因此实际产生的空穴数减少了. 背散射电子愈多，背散射电子的能量分布愈偏在高能端，损失掉的空穴激发几率就愈大，因此实际产生的空穴数公式中应包含一项背散射修正因子 R，即实际产生的 X 光光子数应写成

$$n_{\mathrm{X}}=Rn_j\omega_j L_j, \tag{3.3.11}$$

背散射修正因子可表示为

$$R=1-r_{\mathrm{X}}, \tag{3.3.12}$$

r_{X} 是背散射引起的空穴损失率，它可以写成

$$r_{\mathrm{X}}=\int_{W_j}^{1}\left(\int_{E_j}^{WE_0}\frac{\sigma_j}{S}\mathrm{d}E\right)\frac{\mathrm{d}\eta}{\mathrm{d}W}\mathrm{d}W\Big/\int_{E_j}^{E_0}\frac{\sigma_j}{S}\mathrm{d}E, \tag{3.3.13}$$

这里的 W 是背散射电子的约化能量，$\frac{\mathrm{d}\eta}{\mathrm{d}W}$ 是单位约化能量间隔中背散射电子百分率(图 3.2.5). 上式分子中的括号内的积分表示能量为 WE_0 的背散射电子离开试样后损失的空穴数. 因为只有当 $W>W_j$ 的背散射电子才引起空穴的损失，因此上式中的第二重积分下限是 W_j，这第二重积分表示所有 $W>W_j$ 的背散射电子引起的空穴的损失总数. 上式分母则代表所有入射电子假定不背散射时激发的空穴总数，它和式(3.3.10)的差别是少了 N_{A}/A 这个系数，这是由于分子分母均有此系数，相除后已经消去了. 式(3.3.12)的计算较繁，加上背散射电子能量分布实验曲线和理论曲线甚少，文献中一般使用由外推内插得到的经验公式计算背散射修正因子.

式(3.3.11)给出的是标识 X 射线光子总数，它们分布在试样表面以下的不同深度. 它们出射时将被试样吸收掉一部分，为了具体计算吸收效应，必须得到标识 X 射线的深度分布函数(或 X 射线发生函数).

蒙特卡罗模拟方法[式(3.2.1)]可以得出数以千计的电子运动轨迹和轨迹上各点的电子能量，由此可计算轨迹上各点产生的 X 射线光子数，进行统计后就可以得到 X 射线深度分布函数. 这样得到的深度分布曲线与少数实验曲线符合得很好，但由于没有解析表达式，不便于应用. 目

前文献中广泛应用的是 Philibert 提出的可以用解析表达式表示的深度分布曲线[12]，虽然它和实验分布曲线有相当的差异(图 3.3.5)，但在微区成分分析的应用中仍可得到满意的结果，这是由于应用中将标准试样和被测试样的深度分布曲线进行了比较，相当一部分误差被抵消．我们将 X 射线分布函数简化成台阶状的分析曲线[19]，使吸收效应的计算大为简化，在微区成分分析的应用中也得到了满意的结果．

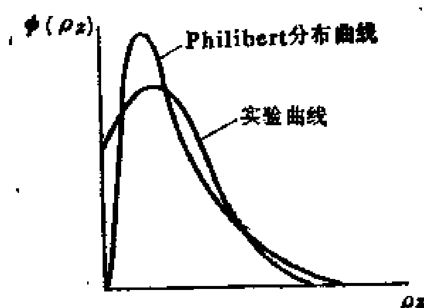


图 3.3.5　X 射线深度分布曲线．

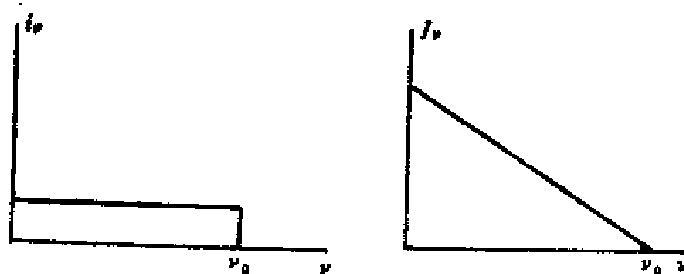


图 3.3.6　极薄靶和厚靶的连续谱 i_ν 和 I_ν

2. 连续 X 射线谱

入射电子在原子势场中减速产生连续 X 射线谱（韧致辐射）．利用经典电磁学推导得入射电子经过极薄靶产生的连续谱分布是，[18]

$$i_\nu \mathrm{d}\nu = a\frac{Z^2}{AE}\mathrm{d}\nu,$$

这里 a 是常数，E 是电子的能量．将厚靶看成由极薄靶(质量厚度为 $\rho \mathrm{d}x$)组成，并认为电子垂直入射到试样内部，采用最简单的阻止本领公式：

$$-\frac{\mathrm{d}E}{\rho \mathrm{d}x}=\frac{C'Z}{2EA}, \tag{3.3.14}$$

可以很容易地积分得到连续谱中频率为 ν 的 X 射线总强度 I_ν，即

$$\begin{aligned} I_\nu &= \int_0^{x_\nu} i_\nu \rho \mathrm{d}x = \int_{E_0}^{h\nu} i_\nu \frac{\rho \mathrm{d}x}{\mathrm{d}E}\mathrm{d}E \\ &= K'Z(E_0 - h\nu), \end{aligned} \tag{3.3.15}$$

这里 x_ν 是入射电子能量降到 $h\nu$ 时经过的路程，再往前走电子能量已小于 $h\nu$，它所产生的连续谱的最大光子能量已小于 $h\nu$．以上极薄靶和厚靶的连续谱强度都是以能量为单位的，它们表示在图 3.3.6 中，图中截止频率 ν_0 由入射电子初始能量 $E_0=h\nu_0$ 得出．式 (3.3.15) 在 20 年代就由 Kramers 得到，文献上称之为 Kramers 公式．

将连续谱改为按波长 λ 分布，即令

$$i_\lambda \mathrm{d}\lambda = -i_\nu \mathrm{d}\nu.$$

因 $\nu\lambda = c$（c 光速），$\mathrm{d}\nu = -\frac{c}{\lambda^2}\mathrm{d}\lambda$，代入上式得到

$$i_\lambda \mathrm{d}\lambda = i_\nu \frac{c}{\lambda^2}\mathrm{d}\lambda,$$

将 i_ν 表达式代入并积分后得到

$$I_1=K''\frac{Z}{\lambda^2}\left(\frac{1}{\lambda_0}-\frac{1}{\lambda}\right), \tag{3.3.16}$$

即一般 X 射线学教科书给出的厚靶连续谱公式.

随着 X 射线能谱仪的普及，连续谱强度应改为以光子数为单位，此时应将式(3.3.15)除以光子能量，得到以光子数为单位的 Kramers 公式：

$$I_\nu=K'Z(E_0-h\nu)/h\nu, \tag{3.3.17}$$

它在图 3.3.7 中以实线表示. 连续谱在试样中也有一定的深度分布，愈是低能的光子，分布的范围愈深. 连续谱出射时受到试样的吸收，特别是低能光子出射时吸收严重[14]，因此实际测得的连续谱在图 3.3.7 中以虚线表示，它也就是 X 射线能谱曲线的背底.

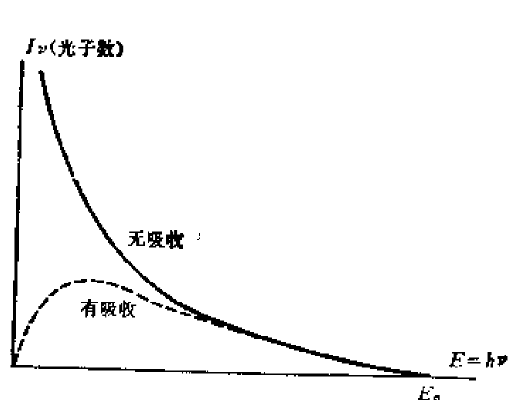


图 3.3.7 以光子数为单位的连续谱

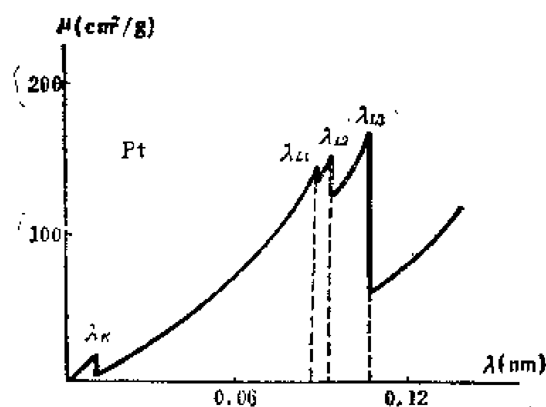


图 3.3.8 Pt 对不同波长 X 射线的质量吸收系数

3. X 射线的吸收

X 射线的吸收可以用指数衰减律表示：

$$I=I_0\exp(-\mu\rho z), \tag{3.3.18}$$

这里 I_0 是原来的 X 射线强度，I 是经过 ρz 后的强度，μ 是质量吸收系数. 图 3.3.8 是 Pt 对不同波长 X 射线的质量吸收系数. 由图可见，质量吸收系数在 $\lambda_K,\lambda_{L_1},\lambda_{L_2},\lambda_{L_3}$ 等处出现跳跃. 跳跃发生的原因是：波长下降时光子能量将逐次达到 L_3, L_2, L_1, K 电子的临界激发能，光子可以依次被 L_3, L_2, L_1, K 电子吸收，使质量吸收系数突然增大. λ_K, λ_{L_1} 等被称为吸收边. 临界激发能常被称为吸收边能量. 吸收边高能侧吸收系数和低能侧吸收系数之比被称为吸收边跳跃比. K 吸收边跳跃比处于 5～13 之间，随原子序数的减小而增大. 这就是说，当光子能量超过 K 电子激发能时，吸收系数一下子上升到原来的 5～13 倍，此时光子主要被 K 电子吸收，L 以上电子引起的吸收只占一小部分.

L_1, L_2, L_3 吸收边靠得较近，有时可以近似地将它们归并起来，把 L 吸收边跳跃比 γ_L 写成三个 L 吸收边跳跃比的乘积：

$$\gamma_L=\gamma_{L_1}\gamma_{L_2}\gamma_{L_3}, \tag{3.3.19}$$

γ_L 之值接近 10.

M 系的情况类似.

在吸收边之间质量吸收系数连续变化,近似的表达式是

$$\mu \propto Z^4 \lambda^3; \tag{3.3.20a}$$

更准确的表达式由实验值拟合而得,如:

$$\mu = D_1 \exp(D_2 \ln^2 Z + D_3 \ln Z + D_4)\left(\frac{12.4}{E_X}\right)^{D_5}, \tag{3.3.20b}$$

这里的 E_X 是光子能量,和 λ 成反比,因此此式中的 D_5 系数和式(3.3.20a)中 λ 的幂相当. 拟合得到的 D_5 处于 2.2 到 2.7 之间,比式(3.3.20a)中的 3 略小. 其他拟合系数也可查得[15].

目前对光子能量小于 1 keV 的软 X 射线来说,质量吸收系数的值还相当不准确, 这对超轻元素($Z<11$)的定量分析有相当的影响.

4. 二次荧光效应

入射电子产生的 X 射线称为一次荧光. 一次荧光可以被试样吸收,内层电子吸收光子后变成光电子离开原子留下空穴. 进一步的弛豫过程可以发射 X 射线, 这样的 X 射线被称为二次荧光. 纯元素试样的 K_α 线的能量小于 K 电子临界激发能,它只能被 L 电子吸收,这时质量吸收系数很小,二次荧光效应可以忽略,合金试样中的情况可以显著不同,如不锈钢(Fe-Cr-Ni 合金)受到电子轰击后将发射大量 Fe K_α 光子,这一光子的能量是 6.40 KeV, 正好高于 Cr 的 K 电子临界激发能(5.98 keV),处于 Cr 的吸收边高能侧,质量吸收系数大, 容易使 Cr 的 K 电子电离. 不锈钢中 Fe 的含量近 80%, Fe K_α 引起的 Cr K_α 二次荧光可以达到入射电子引起的 Cr K_α 一次荧光的 10% 以上,因此二次荧光效应不能忽略.

吸收效应和二次荧光效应有内在的联系. 从上面的例子可见, Cr 对 Fe K_α 吸收严重,使出射的 Fe K_α 线强度明显减弱;而 Fe K_α 引起的 Cr K_α 二次荧光较强, 使探测到的 Cr K_α 强度显著增大.

二次荧光效应有多种组合方式,K,L,M 系一次荧光可以分别激发不同元素的 K,L,M 系二次荧光,只要一次荧光光子能量恰好处于某一元素吸收边高能侧近旁,就可能引起显著的二次荧光效应.

连续谱也能引起二次荧光,不论是纯元素还是合金,连续谱二次荧光效应在平均原子序数大时比较显著. 近似计算得出:纯元素试样中连续谱二次荧光和一次荧光之比近似等于 $10^{-7}Z^4$. 当 $Z=20$ 时,比值约 2%;当 Z 为 30 时,比值上升为 8%.

标识谱和连续谱引起的二次荧光比电子引起的一次荧光分布要深得多, 这是因为一次荧光贯穿试样的能力比入射电子要强得多. 显然二次荧光出射时被试样吸收得更多. 考虑这些因素后可以把二次荧光出射强度计算出来.

3.3.2 实验装置

1. X 射线光谱仪[16]

图 3.3.9 是 X 射线聚焦谱仪的示意图. 电子激发的 X 射线源是一个点源,它位于半径为 r

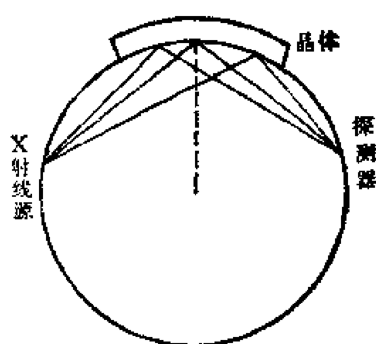


图 3.3.9 X 射线聚焦谱仪示意图

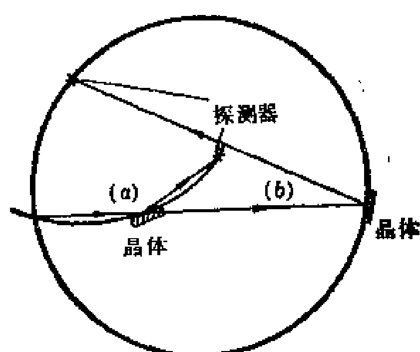


图 3.3.10 直进式聚焦谱仪.
(a) 低布喇格角,(b) 高布喇格角. X 表示探测器

的聚焦圆(又称罗兰圆)上. 约翰逊式晶体表面曲率半径等于 r 并位于聚焦圆上，晶体内部晶面的曲率半径为 $2r$. 这样，适当波长的 X 射线照射到晶体任一部分都可满足布喇格衍射条件，并且各部分衍射线会聚于一条位于聚焦圆上的线上，探测器前的狭缝允许它通过，进入正比计数管成为信号. 由于约翰逊式晶体加工困难，实用的晶体常常是约翰式晶体，这种晶体的表面和晶面具有一致的曲率半径 r.

电子探针中一般采用直进式聚焦谱仪 (图 3.3.10). 晶体在直线上运动的同时适当地旋转，探测器作曲线运动的同时也适当旋转，保持任何时刻都满足聚焦要求. 图中给出晶体和探测器的二种位置，a 位置和 b 位置都保持点源、晶体、探测器处于以 r 为半径的聚焦圆上，a 位置的布喇格角小，适合探测波长短的 X 射线；b 位置则适合探测波长长的 X 射线. 这种谱仪的优点是：试样位置可以固定，被探测的 X 射线与试样表面的夹角(X 射线出射角)不变，而聚焦圆的位置虽然在不断地改变(但半径不变). X 射线光谱仪的设计力求使 X 射线出射角较大，以减少试样对 X 射线的吸收.

晶体和探测器协调地改变位置时，使布喇格条件

$$2d\sin\theta=\lambda$$

分别对不同波长的 X 射线满足. 但是晶面间距 d 是固定的，θ 的变化范围也受到限制，因此一块晶体只能探测一定波长范围内的 X 射线. 一般电子探针装配二个 X 射线光谱仪，每一谱仪可换用二块晶体，总共可用四块不同晶面间距的晶体进行探测. 常用的四块晶体的 d 值和探测的波长范围见下表.

晶体	分子式	晶面	d(nm)	探测的 λ(nm)
LiF	LiF	200	0.4027	[illegible]5～0.399
PET	$C_5H_{12}O_4$	002	0.8742	0.077～0.867
TAP	$C_8H_5O_4Tl$	$10\bar{1}0$	2.575	0.7[illegible]2～2.379
STE	$(C_{17}H_{35}O_2)_2Pb$	--	10.02	0.871～9.8

一般晶体的面积约几个 cm^2，长宽比约为 1.5，聚焦圆半径一般是 20 cm. 谱仪的分辨率以

$\lambda/\Delta\lambda$ 表示，这里的 $\Delta\lambda$ 是能分辨的波长差. LiF, PET 的分辨率(探测 $Z>18$ 的元素时)约 250, TAP($Z=11$ 时)的分辨率约 400, STE($Z=6,7,8$ 时)的分辨率约 50. 谱仪的另一重要特性是峰-背底比，一般纯元素试样的峰-背底比可达 $10^3\sim10^4$.

根据以上分辨率可以计算 MnK_α 谱线的能量分辨率 ΔE 约 12 eV($\Delta\lambda=0.21\ nm/250=0.00084\ nm$, 0.21 nm 是 MnK_α 的波长). X 射线能谱仪在 MnK_α 处的能量分辨是 150 eV, 比 X 射线光谱仪差一个量级.

探测用正比计数管有二种. 封闭式计数管充 Xe(或 Ar)和甲烷混合气体，用来探测波长较短的 X 射线. 流气式计数管中通过小流量 Ar 和甲烷(以后者为主)混合气体，窗口用镀铝的有机薄膜制成，用来探测波长较长的 X 射线.

2. X射线能谱仪[17]

能谱仪使用锂漂硅 Si(Li)探头(图 3.3.11). 它由厚 3 mm高阻 p 型 Si 制成, Li 原子漂移进去后补偿原有杂质形成近 3 mm 的本征区，本征区前后分别形成薄的 p 区和 n 区，形成一个 p-i-n 器件. 加上约 1000 V 的偏压后，在本征区产生强电场. 漂移进去的 Li 原子在室温很容易扩散，因此探头必须一直保持在液氮温度下. Be 窗口使探头密封在低温真空环境之中，它还可以阻挡背散射电子以免探头受到损伤. 低温环境还可降低前置放大器的噪声，有利于提高探测器的峰-背底比.

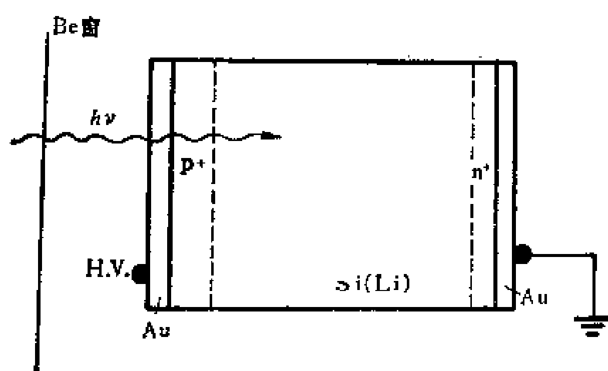


图 3.3.11 Si(Li)探头

X 射线透过 Be 窗(约 8 μm 厚)、Au 膜(约 20 nm, 用来连接电极引线)和 p 区(约 100 nm)进入本征区，使 Si 原子电离，经过一系列过程产生许多电子-空穴对，对的数目和光子能量成正比. 本征区的强电场把电子和空穴分开，产生的脉冲信号高度和光子能量成正比. 此脉冲信号输入多道(1024 道)分析器形成 X 射线能谱图. 能谱仪在 MnK_α 处(5894 eV)的能量分辨率约 150 eV, 光子能量不同时分辨率由下式计算:

$$\Delta E^2=(150)^2+(2.355)^2\varepsilon F(E-5894), \tag{3.3.21}$$

这里 E 是光子能量，ε 是产生一个电子-空穴对所需的能量，其数值为 3.6～3.8 eV, F 的值约为 0.11～0.13. 上式告诉我们，光子能量大于 MnK_α 光子能量，能量分辨率的值大于 150 eV; 反之则小于 150 eV. 图 3.3.12 是一矿物的 X 射线能谱图，图中标出了 Al, Si, S, K, Ca, Ti, Fe 的 K_α 峰.

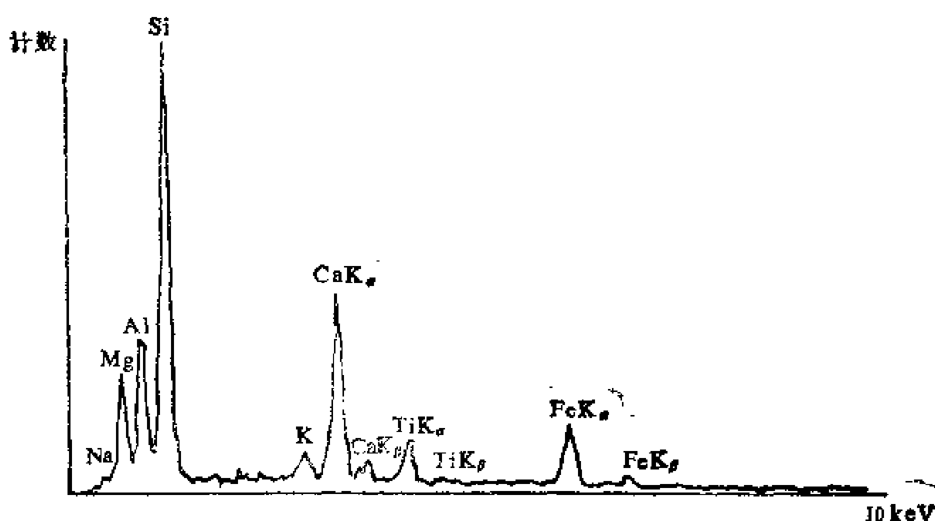


图 3.3.12 矿物的 X 射线能谱图

锂漂移硅探测器可以靠近试样，它对点源所张立体角比光谱仪分光晶体大得多，因此它要求在较小的入射电子束流下工作．透射电镜中所用薄试样发出的 X 射线信号很弱，X 射线能谱仪显示了自己的优越性．但是，杂散电子在试样台引起显著的干扰信号，因此对薄试样进行 X 射线能谱分析时，需用石墨试样台而不用普通的黄铜试样台，常用的铜网也应改用 Be 网或蒸碳的尼龙网．

已知 Be 窗厚度、Au 层厚度、p 型硅层厚度和本征区厚度后可以计算出锂漂移硅探测器的探测效率．光子能量在 2～20 keV 范围内探测效率接近 100%；当光子能量小于 1 keV 以下时由于 Be 窗、Au 层、p 区硅的吸收，使探测效率急剧下降，因此能谱仪一般不能探测 $Z<11$ 的元素的 K_{α} 线．当光子能量超过 2.5 keV 时，由于光子易于穿透硅本征区，也使探测效率急剧下降．超薄窗口和无窗口技术的发展，使能谱仪对软 X 射线的吸收大大降低，使能谱仪的探测范围扩大到硼($Z=5$)．探测效率易于计算是 X 射线能谱仪的一项优点．光谱仪由于分光晶体、正比计数管的探测效率不易确定，总的探测效率很难较准确地计算出来．X 射线能谱仪由于探测效率可以计算出来，这就为无标样成分分析提供了条件，目前商品 X 射线能谱仪都带有无标样定量分析软件．

3.3.3 实验方法

1．对试样的要求

在扫描电镜中对厚试样进行微区成分分析时，要求对试样表面进行抛光．用光谱仪进行分析时要用仪器上带有的光学显微镜严格确定试样表面的高度（试样表面聚焦清楚时电子束激发的 X 射线点源正好在聚焦圆上）、电子束应固定在试样图象的中心，电子束偏离中心较远时点源将偏离聚焦圆．用能谱仪进行分析时，对 X 射线的定位要求可适当降低．

用线扫描和面扫描分析模式可以得到某一元素的线分布或面分布，但精确度比上述定点测量显著降低．

在透射电镜中首先要判别试样是否符合薄试样判据，如试样厚度超过薄试样的范围，就需要考虑进行吸收修正和二次荧光修正.

2. 适当选择加速电压

电离截面峰值在过电压比约为3的地方，选择的加速电压应使各元素的过电压比在2～10之间(对扫描电镜中的厚试样而言)或过电压比尽量地大(对透射电镜中的薄试样而言). 对厚试样如过电压比小于1.5，分析准确度将显著降低；如试样中有轻元素，过电压比不宜太大（但要照顾到临界激发能高的元素)，因为过高的加速电压使轻元素标识谱的范围向深处扩展，使吸收效应的修正精确度下降. 一般分析 Cu 合金、Fe 合金时用 25kV 加速电压；分析含有大量轻元素的试样时用 15～20kV加速电压. 薄试样的信号较弱，透射电镜的加速电压如增加到100、甚至200kV时，信号-噪声比有所下降，分析精确度有所提高.

3. 定性分析

光谱仪根据标识谱波长、能谱仪根据标识谱能量判别试样中存在的元素. 元素含量甚少时，应适当延长计数时间，延长计数时间可以提高信号-噪声比，使标识谱峰不致淹没在背底之中. 但我们不能无限地延长计数时间，因此探测限不能降得很低，对光谱仪来说，一般元素的探测极限是 0.01%，对能谱仪来说，一般元素的探测极限是 0.1%，这是由于能量仪的峰-背底比比光谱仪差一个量级.

用能谱仪进行分析时要区分出不代表任何元素的和峰，如 FeK_α(能量 6.4keV)，CrK_α(能量5.4keV)同时到达探测器，在 11.9keV 处将出现小的和峰，应将它和 BrK_α 区分出来. 和峰出现的条件是 FeK_α 和 CrK_α 峰都很强.

还需要把不代表任何元素的 Si 逃逸峰区分出来. 能量高于 Si 的 K 电子临界激发能的光子会引起 Si 探头中的 SiK_α 荧光，这种 SiK_α 光子有逃逸出 Si 探头的可能，SiK_α 逃逸后入射光子在探头中消耗的能量就少了 1.74keV (SiK_α 光子能量). 例如 FeK_α 本来可在 Si 探头中消耗 6.40keV 能量，现在只有 4.66keV 可用来产生电子-空穴对，于是在(FeK_α－1.74keV)处出现一个小的逃逸峰. 逃逸峰除了比主峰能量小 1.74keV 外，出现的条件是主峰很强，最强的逃逸峰只有主峰的百分之几.

4. 定量分析

定量分析方法有纯标样法、灵敏度因子法、无标样法等. 下面先以 Fe-Ni 合金厚试样为例加以说明.

纯标样法除了测出合金的 FeK_α，NiK_α 强度 I_{Fe} 和 I_{Ni} 外，还在同样条件下测定纯 Ni 厚标样、纯 Fe 厚标样的强度I_{100Ni} 和 I_{100Fe}. 于是得到了试样标识谱强度和纯标样强度的比值：

$$k_i = \frac{I_i}{I_{100i}}, \tag{3.3.22}$$

这里的 i 代表某一元素. 对 k_i 值进行 ZAF 修正，即可得到 i 元素的成分 C_i，即

$$C_i = (ZAF)_i k_i, \tag{3.3.23}$$

这里的 Z_i 是 i 元素标识谱的原子序数修正因子，它考虑试样和标样的阻止本领和背散射效应不

同引起的修正，这二者都和样品的平均原子序数有关．A_i 是吸收修正因子，它考虑标识谱从试样和标样出射时吸收不同引起的修正；F_i 是二次荧光修正因子，它考虑试样和标样中二次荧光效应不同引起的修正．经过 ZAF 修正后，含量 1% 以上的元素的分析误差只有百分之几．具体的修正方法可查阅本章所附的参考书．

灵敏度因子法将一系列纯标样的 I_{100i} 值在固定实验条件下测量出来，作为仪器灵敏度因子存储下来．在分析未知试样时不用测量纯标样的标识谱强度，而是用灵敏度因子代入式(3.3.22)，再经式(3.3.23)修正后得到元素含量．此法在仪器稳定、实验条件相同时可用，它能节省许多纯标样测试时间．

纯标样法和灵敏度因子法对 X 射线光谱仪和 X 射线能谱仪都适用．

无标样法只适用于 X 射线能谱仪．这是由于 X 射线能谱仪的探测效率 T 可以由下式计算(适用的光子能量范围<20keV)：

$$T=\exp(-1.82t_1\mu_1-2.33t_2\mu_2-19.3t_3\mu_3), \tag{3.3.24}$$

这里的 t_1,t_2,t_3 分别是 Be 窗、硅 p 区和金膜厚度，μ_1,μ_2,μ_3 分别是 Be, Si, Au 对入射 X 射线光子的质量吸收系数，1.82, 2.33 和 19.3 分别是 Be, Si, Au 的密度．

无标样法有二种：一种以计算的 I_{100i} 代替测量值，经过 ZAF 修正得到元素含量 C_i[18]；另一种直接计算未知试样含量和标识 X 射线强度之间的关系[19]．前者的计算公式如下：

$$I_{100i}=FRQ\omega LT/A_i, \tag{3.3.25}$$

这里 Q 是入射电子引起的空穴数(电离截面沿电子路径的积分)，ωL 是标识谱(如 K_α 或 L_α 等)的产率，A_i 是 i 元素原子量，F 和 R 是标样的吸收修正和背散射修正因子，T 是探测效率．后者利用经简化并修正的电子散射模型，得到试样中各元素标识谱的台阶状深度分布曲线，计算吸收和二次荧光后，直接得到试样各元素含量和标识谱强度的关系．后面这种无标样法避免了纯标样强度的一系列计算，计算比较简便，所得的分析结果也比前者有所改进．

5. 薄试样定量分析方法

70 年代中期以来在透射电镜上装配了X射线能谱仪，80 年代以来又装配了电子能量损失谱仪，使透射电镜除了原有的组织形态观察、结构分析功能之外增加了微区成分分析功能，发展成为分析电镜，相应地发展了薄试样微区成分分析的 X 射线能谱法和电离损失峰法．

薄试样的 X 射线能谱分析法分为实验强度比法(Cliff Lorimer法)和无标样计算法．前者利用已知成分($C_A, C_B, \cdots$)的标样在固定条件下测定各元素的标识谱强度，得到一系列如下的实验关系：

$$C_A/C_B=k_{AB}I_A/I_B, \tag{3.3.26}$$

式中的 k_{AB} 常被称为 Cliff-Lorimer 因子．有了一套这样的因子后，再测定未知试样的 I_A/I_B，代入上式后就可得到 A 和 B 元素的成分比[20]．后者利用如下计算公式：

$$I_A/I_B=\frac{C_A(Q'\omega LT/A)_A}{C_B(Q'\omega LT/A)_B}, \tag{3.3.27}$$

由实验测定的 I_A/I_B 得出 C_A/C_B．将式(3.3.26)和式(3.3.27)比较后可知，无标样法实际上也

就是利用以下公式计算出 k_{AB}:

$$k_{AB}=\frac{(Q'\omega LT/A)_B}{(Q'\omega LT/A)_A},$$

这里的 Q' 是入射电子的电离截面，由于试样很薄，入射电子在试样中的能量衰减可忽略不计，因此计算电离截面时只需将初始能量代入. 这和式(3.3.25)中的 Q 有所不同，后者由于入射电子在厚试样中能量不断衰减，计算的是入射电子电离截面沿路径的积分. 同样的原因使式(3.3.25)中的修正因子 F 和 R 在薄试样中均为1(这二种修正可以忽略).

薄试样的电离损失峰分析法的原理见图3.3.13[21]. 图中 E_K 是K电子电离能，入射电子要使K电子电离损失的能量 ΔE 必须超过 E_K，取定能量间隔 $E_K\sim E_K+\Delta$，从能量损失谱中扣除背底，得到此能量间隔中电离损失峰的强度(画斜线的部分) $I_K(\Delta)$，在 $0\sim\Delta$ 范围内测定能量损失小于 Δ 的透射电子强度 $I_e(\Delta)$，它包括弹性散射电子和激发等离子激元或单电子后损失少量能量的电子(画斜线的部分). 用 $I_K(\Delta)/I_e(\Delta)$ 作为定量分析的依据，经过有标样法或无标样法得到K电子被电离的元素的含量. 由于电子能量损失谱发展的较晚，定量分析方法尚在改进之中.

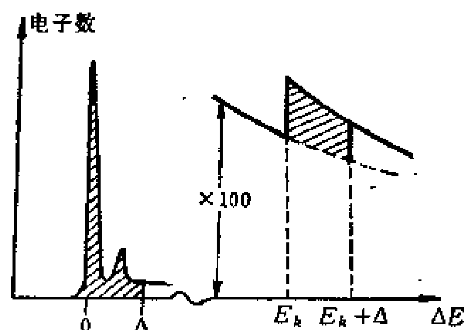


图3.3.13 利用电离损失峰进行微区成分定量分析的示意图

3.3.4 应用举例

1. 组分不均匀合金试样的微区成分分析

利用背散射电子的原子序数衬度可以区别平均原子序数不同的区域，但不能对具体的元素及其含量进行分析. 利用X射线光谱仪或能谱仪可以对微区成分进行定量分析，在钢铁等复相材料中相的鉴定和夹杂物分析中，在铸造合金的成分偏析的分析中得到了广泛的应用. 在厚试样中，由于电子散射范围较大，微区成分的空间分辨率约 $1\mu m^3$，在薄试样中空间分辨率可达 $(10nm)^3$.

2. 扩散对试样中成分梯度的测定

不同成分的二种材料紧密接触并加热后形成扩散对，扩散对试样中的成分梯度可以沿扩散方向每隔几个 μm 进行测定，和扩散方程的结果进行对照后还可进一步测定扩散系数.

3. 相图低温等温截面的测定

合金的低温等温截面由于扩散缓慢试样成分不均匀很难测定. 但是这种成分不均匀是宏观范围内的不均匀，在接触的二相界面二侧微观范围内(1μm 量级)成分还是均匀的，并且达到了

平衡状态．利用薄试样微区成分分析方法可以测定相互接触的二相的平衡成分，从而测定低温等温截面．

4．金属/半导体界面反应产物

半导体(硅、砷化镓等)上通常沉积金属薄膜(厚度约几百nm)并经热处理后形成欧姆接触或肖特基接触．在热处理过程中，在界面上常形成界面反应产生的化合物，利用薄的截面试样可以测定这些厚度小于100nm 化合物的成分、结构以及界面平整度等．

参考书目

P．赫什等著，薄晶体电子显微学，刘安生等译，吴自勤等校，科学出版社，1983．

这是一本透射电子显微学的经典著作，它系统地阐述了电子衍射和衍射衬度理论及它们在材料研究中的应用，书末附有大量有关实验方法和试样制备的资料．

郭可信等著，高分辨电子显微学，科学出版社，1986．

这是一本系统介绍70年代发展起来的高分辨电子显微学的著作．

S. J. B. 里德著，电子探针显微分析，Cambridge Univ. Press, Cambridge, 1975.（有中译本）

这是一本系统介绍电子探针显微分析的原理、定量分析方法及其应用的著作．

参考文献

[1] D. J. H. Cokayne et al., *Phil. Mag.*, **24** (1973), 1383.

[2] 廖乾初等，电子通道分析技术和应用，冶金工业出版社，1983．

[3] 刘曼朗，电子显微学报，**4** (1985)，第四期，65．

[4] 吴自勤，物理，**15** (1986)．

[5] 志水隆一，电子显微学报，**1** (1982)，第二期，20．

[6] 德克尔，固体物理，第十七章，1957．

[7] Goldstein et al., *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*, pp 447—460, Plenum Press,, New York, 1981.

[8] 冯端等，金属物理，下册，第十五章，科学出版社，[illegible]

[9] 张明等，物理，**13** (1984)，654．

[10] J. E. Wood et al., *J. Microscopy*, **133** (1984), 255.

[11] R. Woldseth, *X-Ray Energy Spectroscopy*, Kevex Corp., Foster City, California, 1973.

[12] J. Philibert, *X-Ray Optics and X-Ray Microanalysis*, p379, 1963.

[13] Блохин, *Физика Рентгеновских Лучей*, гл. 2, гл. 4, 1953.

[14] S. J. B. Reed, N. G. Ware, *X-Ray Spectrom.*, **2** (1973), 69.

[15] R. L. Myklebust et al, *NBS Technical Note* 1106, Washington D. C., 1979.

[16] 刘永康等，电子探针X射线显微分析，科学出版社，1973．

[17] 王天泽，物理，**7** (1978)，210

[18] J. C. Russ, EDAX *EDITor*, **5** (1975), No. 2, 1; **8** (1978), No. 2, 1.

[19] 张人佶等 物理学报，**31** (1982)，1395．

[20] G. W. Lorimer, *Quantitative Electron Microscopy*, SUSSP Publication, Edinburgh, p. 305, 1984.

[21] R. F. Egerton, *Ultramicroscopy*, (1979).

第四章　表面物理实验方法

朱昂如

(复旦大学表面物理实验室)

在凝聚态物理的发展中已经形成一个新的分支——表面物理. 其研究对象是固体最外表的一层或几层原子的行为. 事实上, 表面相是厚度约为 1nm 的固体-真空界面层. 由于电子云的延伸,界面层在真空一侧仍有一定厚度,对表面行为有重要影响. 体相连续性在表面的中断导致表面相与体相的性质有相当差异. 这是所以对表面物理感兴趣的原因, 也是表面物理实验方法研究的对象. 表面物理还与多种应用学科密切相关,例如材料科学、微电子学、多相催化及腐蚀等. 在几何上, 表面物理与低维系统存在某种内在联系. 用表面物理实验方法研究准一维或二维的系统是有效的.

表面物理研究的内容有下述四个方面:

① 表面成分. 表面相的组成原子或分子的指纹鉴定; 测定表面不同成分的相对或绝对浓度. 这是表面成分的定性和定量分析.

② 表面原子结构. 研究表面层原子(包括吸附物 adsorbate)的几何配置; 确定原子间的三维精确位置. 这是表面物理较直观的内容.

③ 表面电子结构. 研究表面层中电子的能带结构,包括不同原子层中的局域电子结构特别是体相所没有的那些电子态, 并以此与表面的各种物理性质相联系. 表面电子结构应是原子结构的基础.

④ 表面的元激发. 与凝聚态体相的各种元激发一样,表面相亦可形成相应的元激发. 例如表面等离子体激元、表面电磁激元等. 对它们的研究有助于了解表面的电子结构或原子结构的部分特征,特别是表面处于激发态时的动力学行为.

表面物理往往把研究对象分成二类:一是清洁表面,原则上它与体相有相同组成; 二是吸附表面,即表面上附着不同于体相组成的原子或分子. 吸附表面是更感兴趣的实际表面,对它的研究能了解表面上进行的物理和化学过程. 但研究清洁表面是研究吸附表面的前导. 传统上, 按吸附的强弱分成物理吸附和化学吸附两种. 前者在吸附物与表面之间通常只存在范德瓦耳斯力的作用,而后者在吸附物与表面原子之间存在电子轨道交叠或电荷转移,形成较强的键. 早期研究曾以键能的数值区分二种吸附,但二者由于系统不同而难以定出一个共同的分界线.

研究表面的意义在于表面相与体相的物理性质有重大差异. 对多组元固体, 按宏观的热力学体系考虑,表面相与体相的自由能不同,不同元素之间形成的平衡浓度因而有差别. 出现熟知的表面偏析. 某些金属氧化物中含量极低的碱金属元素, 在表面往往可形成整层的偏析. 用传

统的分析方法很难测定这种偏析．广义而言，清洁表面的吸附也是一种偏析．气相体系在表面上由于吸附形成的高浓度是气相体系在表面的偏析．偏析与吸附在工艺上有重大作用．

对清洁表面的研究表明，表面原子结构可与体内的有很大不同．由于表面原子的配位数少于体内的，表面原子为了使体系进入最低能量状态，原子结构可发生二种变化．一是表面原子的弛豫，原子沿表面法向的间距作相应变化．例如 Al(110) 晶面因弛豫形成表面原子之间距有9～15％的收缩．二是表面原子的再构，这是表面平面内原子相对距离的变化．最著名的是 Si(111) 清洁表面的再构，室温原位解理的晶面具有 (2×1) 结构，即晶格基矢之一的长度加倍，加热到 680K 左右，恢复到 (1×1) 结构，这是亚稳状态．加热至 880～980K，出现 (7×7) 超晶格，进一步加热到约 1100K 并骤冷，可在室温保持高温相 (1×1) 结构．Si(111) 的 (2×1) 和 (7×7) 结构已被研究了许多年，对细节的了解日益深入，但具体的结构模型仍悬而未决．另一熟知的例子是清洁的 Ir(110) 面，它的 (2×1) 结构是每二列表面原子中其中一列失缺．吸附物的原子结构亦是表面研究的重要内容，它与衬底原子间的几何配置称作吸附位(site)，后者反映吸附物与衬底原子相互作用的状态．一般而言，随吸附量逐渐增加，吸附位可从三度或四度凹位转变成二度桥位，或最后形成顶位吸附．吸附还导致衬底结构的变化．有关这方面的实验结果可参阅[1]．

表面电子结构因表面处原子配位数减少，表面原子各单层平面内电子波函数形成的能带结构与体内的不同．由于不同亚表面层原子的弛豫和再构各不相同，可以预期不同原子层的能带结构也有相应差别[2]．表面电子波函数完全局域在表面层中，形成所谓的表面态．这种波函数向体内和真空二侧很快地衰减．在表面处还存在一些振幅较大的波函数，它们向体内一侧的衰减较慢，显出类似于 Friedel 振荡的延伸，这些电子态称为表面共振态．表面具有的物理和化学性质原则上都可由表面电子结构来阐明[2]．电子结构通常以电子(联合)态密度表征，后者对表面的状态有极灵敏的反应，例如清洁表面的少量吸附可导致表面态的急骤变化，以致使原子结构的弛豫和再构很快消失．

基于表面相的原子结构和电子结构与体相的不同，表面相的元激发与体相的亦有相应的差异．例如表面等离子体激元的频率就与体相的不同．通过表面等离子体激元，可以有效地考察化合物的表面生长动力学．

表面科学的繁荣基于超高真空技术和电子能谱技术的发展．表面研究的困难在于沾污引起表面的不确定性．在普通的高真空条件，例如 1×10^{-4}Pa 时，约在1秒时间内，清洁表面就蒙上一层气体分子．在实验中，为了保证清洁表面或定量吸附表面不受剩余气体的沾污，通常要求好的超高真空条件(例如 1×10^{-8}Pa)．高灵敏度的表面分析技术(例如 SIMS，见 §4.4) 或有机分子的吸附实验表明，既使在上述真空度，剩余气对实验结果仍有重大影响．表面检测的灵敏度较差时，虽未测到沾污物的讯号，仍应充份估计微量沾污对实验的干扰．高质量的表面实验不仅应排除不受控制的吸附，而且要求有完善周期性的表面结构．目前有二种方法可获得较满意的表面，它们都要求超高真空原位制备和测量．一是用适当方法获得晶体的解理面，但能够用作解理面的晶面有限．另一种是由分子束外延生长各种低密勒指数晶面．应该指出，以离子轰击和退火作循环处理所得清洁表面无法实现确定表征的表面研究，因此在解释所得的实验结果时应谨慎．

表面研究的测量技术以电子能谱为中心．这种技术的关键是满足表面实验要求：作为信息载体的特征电子应有极好的表面灵敏度，亦即有短的平均自由程．为此需考察电子在固体中的散射．图 4.0.1 表示能量为 E_0(例如 1keV)的电子在固体中经历弹性与非弹性散射后形成的能谱．此图表明电子在固体中的非弹性散射截面很大，只有小部分电子保持原有特征能量而逸出

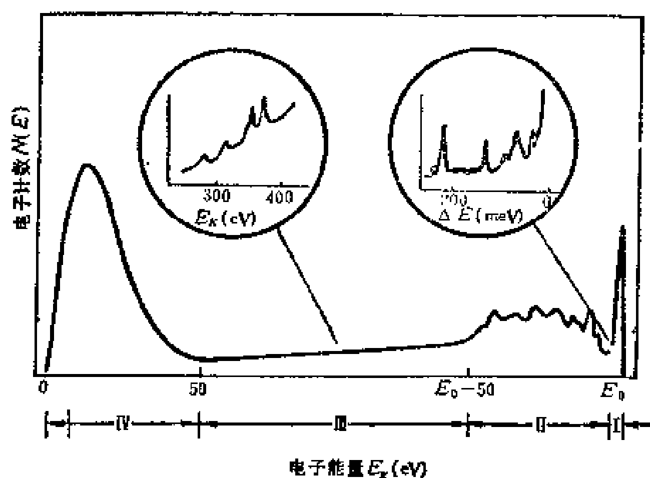


图 4.0.1　固体中散射电子能谱示意图．I，相干及非相干的弹性散射电子(插图表示声子及振动散射)；II，经历特征能量损失(带间跃迁、等离子体激元等)的散射电子；III，多重散射及俄歇电子激发(插图表示俄歇电子谱)；IV，级联过程形成的二次电子

表面．换言之，特征电子的平均自由程很短，就可用作表面信息载体．电子在固体中的平均自由程是电子动能的函数．在 $3 \leqslant E_k \leqslant 3000$eV 范围内，平均自由程主要由非弹性散射决定(占 97%)．实验表明，对各种不同类型的基体，大体上有相近的函数关系，称为电子平均自由程的普适曲线，如图 4.0.2 所示．在 $30 \leqslant E_k \leqslant 100$eV 时平均自由程处于极小值，其值为 0.1～0.8nm．当电子能量很低时，平均自由程又急剧增加，此时弹性散射占优势．有关非弹性散射平均自由程的经验公式可参阅文献[3]．

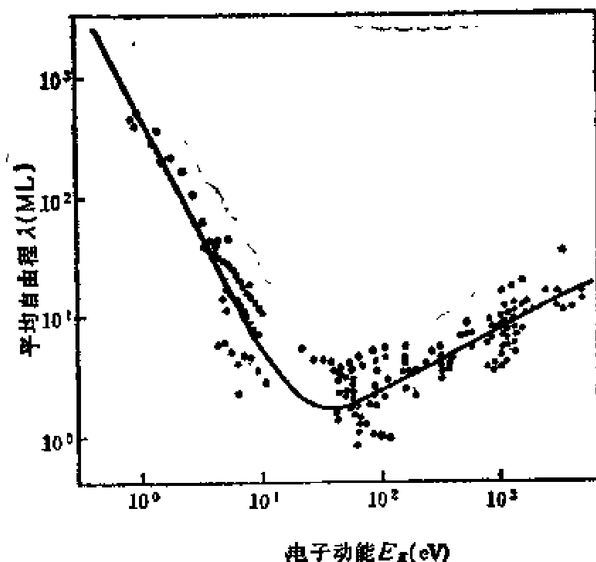


图 4.0.2　电子平均自由程 λ 普适曲线的一种．E_k 以费密能级 E_F 为零点．曲线是实验数据的最小二乘方拟合．λ 的单位 ML 是单原子层

可用作表面研究的手段多达五十种以上[4]. 其中不少是传统的物理实验方法. 不同方法各有长短. 同时用几种方法研究一个体系,将所得结果作综合分析,容易得出令人信服的结论. 表面研究的实验方法虽然名目繁多, 但基本物理过程仍与传统的实验技术一致, 入射的初级粒子(光子、电子、电离或中性的原子)与表面相互作用形成各种散射或激发,测量出射的次级粒子(有时是初级粒子)的某些物理量,通常是能量、动量(方向)或质量,从而了解表面性质. 少数方法可不用入射的探测粒子,如扫描隧道显微镜以表面原子发射的隧道电子作为探针,这是近年发展的一种出色的表面研究手段,它能直接反映真实空间的短程表面原子结构,还可取得局域表面势的信息.

作为谱分析技术,高的能量分辨率、质量分辨率或角度分辨率可提供更丰富的信息, 因为谱结构的细节能够反映表面的物理状态的细微变化.

任何实验测量的物理过程必然改变被测对象的状态, 其中某些效应可能使原有状态严重畸变, 导致实验结果完全改观. 例如电子激发脱附或光子激发脱附, 在精密的吸附实验中不可忽视. 通常认为初级粒子束流的低能量和小通量是比较安全的.

实验研究固体表面的流行方法有: 低能电子衍射(LEED);俄歇电子能谱(AES);X 射线光电子能谱(XPS);二次离子质谱(SIMS),等等. 下面将分节介绍. 顺便指出,一些较古老的能谱技术同样可作表面研究之用,例如红外反射吸收谱由于其极高的能量分辨率(优于 0.1meV), 在吸附物振动谱测量中, 远优于高分辨电子能量损失谱(分辨率劣于 3meV); 它还具有能在实用条件下进行测量以及实际上无损伤等优点.

应该指出, 研究凝聚态表面相的近代实验方法完全可用来研究体相的物理性质. 角度分辨的光电子能谱配上同步辐射光源, 可实验测定能带结构. 光电子能谱和反光电子能谱是研究重费密子(混价)化合物的电子结构的重要手段.

§4.1 低能电子衍射

固体表面的基础研究目前以单晶表面为主. 同一样品不同晶面的物理性质往往有很大差异. 因此实验研究要求样品在微观上具有均匀一致的表面组成和原子结构. 长程有序的晶面可接近这种要求,从而给出可重复的实验结果. 由于晶面的对称性,可由弹性相干散射(衍射)方法研究表面的周期性结构. 50～100eV 的低能电子特别适宜表面结构的研究. 低能电子衍射(LEED)已成为表面原子结构实验研究的标准手段. LEED 在表面研究中的功用有: ① 检查晶面长程有序的程度; ② 考察清洁表面的再构; ③ 确定吸附物相对于衬底原胞的结构; ④ 研究表面缺陷, 例如阶梯结构、岛结构、畴和点缺陷等(与①不同, 对衍射斑的轮廓需作定量分析)[5]; ⑤ 通过 LEED 谱强度分析,对原子的三维配置作定量测定.

研究表面结构的 LEED 实验分两类: 一类实验所得的信息是电子弹性相干散射形成的衍射图样, 即 LEED 图样. 由此很容易算出表面原胞的形状和尺度. 在这类实验中,给出的衍射图具有二维信息,其有限的信息量无法给出原子结构的细节(下面将讨论这种限制), 但可有效地解决①～③的应用要求,另一类实验测定某一衍射斑强度随电子能量的变化,表征这一关系的实验

曲线称为 LEED 谱，或叫 I-V 曲线（I 为衍射斑强度；V 为电子动能）. LEED 谱的信息量比 LEED图丰富得多，由于这种谱的形态与电子在表面内的多重散射有关，从而有可能定量测定表面原子配置的具体尺寸(可精确到 ± 0.002nm 以上)，但取得这种结果要求大型计算机作模型计算，以试误法根据实验曲线选定最可能的原子结构.

不论是 LEED 图还是 LEED 谱，对不同体系的表面已报导了大量实验结果，但目前只是对简单的结构才取得了满意的结果.

本节主要讨论 LEED 图的实验方法，对 LEED 谱只作简单介绍.

4.1.1 二维周期结构

表面研究要求样品具有很确定的性质，通常研究单晶的一些稳定(低密勒指数)晶面. 它们具有二维的周期结构. 二维周期结构由二维结晶学研究，其特征与三维结晶学相似，但由于维数降低，结构的复杂性相应减小. 三维晶系存在 14 种布喇菲原胞，二维晶系只有 5 种布喇菲原胞(其中四种是原始的)；二维点群有10个，空间(平面)群有17个(与此对照，三维晶系分别为32个和230个). 二维结晶学的内容可参阅[6].

单晶表面可看作三维晶体的周期性结构在一维方向上的中断. 但实际表面往往存在再构或吸附，表面结构的周期性已不同于体内的. 为了表示表面结构不同于体内的结构，有两种表面结构命名法. 目前流行的是伍德标记法:

$$\mathrm{S}(hkl)-(m\times n)\mathrm{R}\alpha^{\circ}-\mathrm{A},$$

其中，S 为衬底材料的化学式；(hkl)表示晶体表面的密勒指数；$m=\frac{|a_s|}{|a_b|}$，$n=\frac{|b_s|}{|b_b|}$，a_b 和 b_b 是 (hkl)的体内原胞基矢，a_s 和 b_s 是表面原胞基矢；α 为具体数字，表示 $\boldsymbol{a}_s$ 与 $\boldsymbol{a}_b$ 以及 $\boldsymbol{b}_s$ 与 $\boldsymbol{b}_b$ 之间的夹角；R 表示转动(有时省略)；A 是可能存在的吸附物化学式. (这种标记法较直观，例如 Ni(001)的清洁表面没有再构，可记为 Ni(001)—P(1×1)，其中 P 意为原始的，P 常可省略. Ni(001)—P(2×2)—O 表示氧原子在 Ni(001)面上形成1/4ML(单层)的有序吸附；而 Ni(001)—C(2×2)—O 中的 C 表示 2×2 的有心结构，这种表示与旋转 45° 的标记 Ni(001)—P($\sqrt{2}\times\sqrt{2}$)R45°—O 是等效的，这是氧原子在 (1/2)ML 时的有序结构.

一般的标记法由矩阵表示. 任意的表面原胞基矢对体内的基矢总可满足下述关系:

$$\boldsymbol{a}_s=m_{11}\boldsymbol{a}_b+m_{12}\boldsymbol{b}_b,\quad \boldsymbol{b}_s=m_{21}\boldsymbol{a}_b+m_{22}\boldsymbol{b}_b.$$

表面结构通过矩阵$M=\begin{pmatrix} m_{11} & m_{12} \\ m_{21} & m_{22} \end{pmatrix}$标记为

$$\begin{pmatrix} \boldsymbol{a}_s \\ \boldsymbol{b}_s \end{pmatrix}=M\begin{pmatrix} \boldsymbol{a}_b \\ \boldsymbol{b}_b \end{pmatrix}.$$

因为$|\boldsymbol{a}\times\boldsymbol{b}|$是原胞的面积，$M$的行列式值det($M$)表示表面原胞与体内原胞的面积比. 1/det($M$)表示吸附层的覆盖度 θ 值(非复式格子). 上述 C(2×2)对应的$M=\begin{pmatrix} 1 & 1 \\ -1 & 1 \end{pmatrix}$. 用矩阵标记倒格

矢很方便$\begin{pmatrix} \boldsymbol{a}_s^* \\ \boldsymbol{b}_s^* \end{pmatrix} = (M^T)^{-1} \begin{pmatrix} \boldsymbol{a}_b^* \\ \boldsymbol{b}_b^* \end{pmatrix}$,其中带星号的是对应的倒格基矢；$(M^T)^{-1}$是$M$的转置矩阵.

4.1.2 LEED的运动学原理

LEED的衍射原理与X射线衍射相同．它们的差别除了被散射粒子不同之外,散射体对被散射粒子的相互作用亦不同．LEED的入射电子由原子实的静电作用而形成弹性散射．电子能量小于1keV(波长大于0.039nm)时，非弹性散射截面很大而不易透入体内,所以只有表面几层原子的结构决定衍射图样.

与LEED图有关的原理称为运动学理论.理论模型只考虑入射电子波与晶面格点作单次弹性散射所确定的衍射极大条件．设电子的入射波矢和散射波矢各为$\boldsymbol{k}_0$和$\boldsymbol{k}$,晶面上任意二格点的间距由正格矢$\boldsymbol{r}=m\boldsymbol{a}+n\boldsymbol{b}$表示，其中$\boldsymbol{a}$和$\boldsymbol{b}$是原胞基矢．电子平面波被相距$\boldsymbol{r}$的二格点散射时,位相差即为$2\pi\boldsymbol{r}\cdot(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}_0)$．如果从原点散射的电子波振幅为$(f/R)\exp(i\omega t)$,其中$f$是格点的散射因子,$R$是散射格点到接收处的距离．通常$R\gg r$,则$\boldsymbol{r}$处格点散射的电子波振幅是

$$A_{m,m}=(f/R)\exp(i\omega t)\cdot\exp[i2\pi m\boldsymbol{a}\cdot(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}_0)]$$
$$\cdot\exp[i2\pi n\boldsymbol{b}\cdot(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}_0)]. \tag{4.1.1}$$

对各格点求和得出散射总振幅

$$A=\sum_{m,n}A_{m,n}=(f/R)\exp(i\omega t)\sum_{m=0}^{N_m-1}\exp[i2\pi m\boldsymbol{a}\cdot(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}_0)]$$
$$\cdot\sum_{n=0}^{N_n-1}\exp[i2\pi n\boldsymbol{b}\cdot[\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}_0)]. \tag{4.1.2}$$

相应的衍射强度为

$$I=|A|^2=\frac{f\cdot f^*}{R^2}\cdot\frac{\sin^2\left[\frac{1}{2}N_m\boldsymbol{a}\cdot(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}_0)\right]}{\sin^2\left[\frac{1}{2}\boldsymbol{a}\cdot(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}_0)\right]}\cdot\frac{\sin^2\left[\frac{1}{2}N_n\boldsymbol{b}\cdot(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}_0)\right]}{\sin^2\left[\frac{1}{2}\boldsymbol{b}\cdot(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}_0)\right]}. \tag{4.1.3}$$

I出现极大值的衍射条件与后二个自相关函数有关:

$$\boldsymbol{a}\cdot(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}_0)=2\pi h,\quad \boldsymbol{b}\cdot(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}_0)=2\pi k, \tag{4.1.4}$$

其中h,k是整数,式(4.1.4)即为劳厄公式的二维形式．显然此时$(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}_0)$在表面内的分量是倒格矢．等价于

$$(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}_0)_{\parallel}=n\mathbf{K}_{hk}, \tag{4.1.5}$$

其中n是整数,称为衍射级数．上式表明散射波矢与入射波矢相差一个或几个倒格矢时,满足相干(衍射加强)的条件,从而式(4.1.5)是倒格子空间的衍射公式.

与X射线衍射相同,讨论衍射图的直观方法是利用厄瓦耳球，对二维晶面退化成更简单的情况．作晶面的倒格子平面,图(4.1.1)只出示其中的一维,标出各倒格点,对每一倒格点作一直线垂直于倒格子平面,这些直线称为倒易棒．选定倒格子平面中某一倒格点为原点(00点),从原点作一矢量$\boldsymbol{k}_0$，其方向即为入射电子方向，其长度为电子波长的倒数$(1/\lambda)$．以$\boldsymbol{k}_0$的原点O为

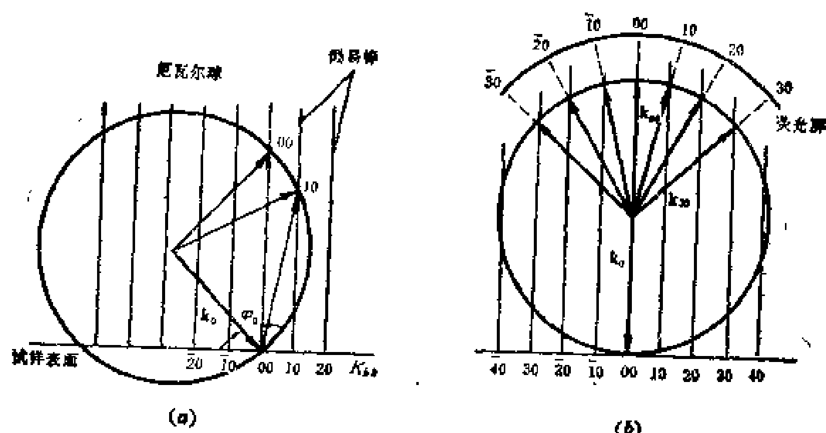


图 4.1.1 (a) 二维衍射的厄瓦尔球和倒易棒. $|k_0|=|k_{hk}|=\lambda^{-1}$, θ_0是入射电子束与表面法向的夹角. (b) 正入射条件及厄光屏显示的衍射斑

中心,以 $1/\lambda$ 为半径的圆球就是厄瓦耳球. 球面与倒易棒的交点 P_{mn}满足劳厄衍射方程,实验见到的LEED图亮斑就与 P_{mn}各点对应. 多数实验采用正入射,球状显示屏展示的衍射亮斑示意于图(4.1.1b)中. 由图可知:① 显示屏上的亮斑在照相底片上的投影,其几何位置与二维晶面的倒格点直接对应,由此可定出正格子;② 电子能量愈大,波长愈短, 反射球半径就愈大. 在相同张角内可见到的衍射级次愈高(衍射点愈多).

对复式晶格,由于每一格点的散射振幅是原胞内各原子所作散射的总和,各原子的相对位置及其散射性质对振幅叠加的最终结果有明显影响. 复式晶格由同种原子构成时, 由于原子散射因子相同, 有时会使某些衍射斑消失. 由于表面再构或表面吸附形成的复式原胞容易导致消失斑,往往使再构或吸附形成的衍射斑(分数点)有复杂表现. 反之,有意利用这些情况也可获得有关原子结构信息,有关原理可参阅第二章内容.

当入射电子能量增加、散射截面相应减小时,衍射斑的亮度理应单调下降. 但实验得出的结果并非如此简单. 原因在于散射并非纯二维的. 次表面的三维散射对亮度有明显影响. 通常认为LEED只有微弱的三维效应,可以把这种三维原胞看作某种二维复式原胞. 在这种复杂原胞中,对衍射作出贡献的有 S 个原子, 第 j 个原子的位置由表面内二维的 $\boldsymbol{\rho}_j$ 和垂直于表面第三维的 $\boldsymbol{\omega}_j$ 表示,若原子的散射因子为 Φ_j,则三维原胞的几何结构因子具有下述形式:

$$f=\sum_{j=1}^{S}\Phi_j\exp[\mathrm{i}2\pi(\boldsymbol{\rho}_j+\boldsymbol{\omega}_j)\cdot(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}_0)], \tag{4.1.6}$$

这是LEED谱的运动学近似公式.

Φ_j 的理论计算要求,设定原子内的静电势. 当电子的波长与原子线度相当时,弹性散射主要由芯态电子与原子核组成的原子实决定. 对金属原子通常假设松饼模子(muffin-tin)势就可取得满意的结果.

4.1.3 LEED实验装置

LEED实验装置由电子枪和分析器二部分构成, 如图 4.1.2 所示. 电子枪是一个低能电子

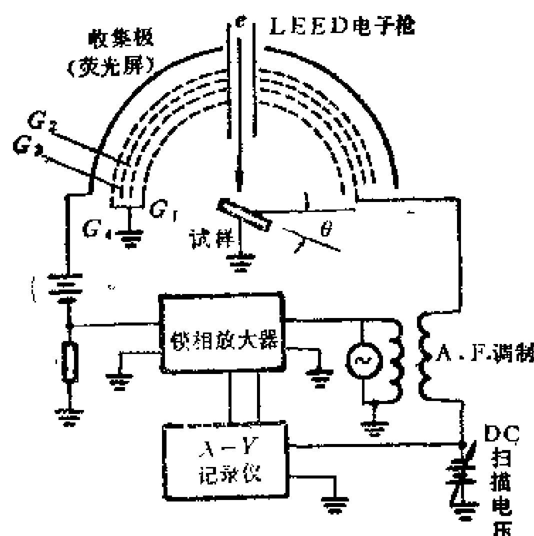


图 4.1.2 LEED 实验装置示意图，可兼作阻挡场能量分析器(RFA)之用

光学系统．它的性能决定于电子束的相干长度．作为衍射源要求电子束有优良的时间和空间相干性，即电子能量的高度单色性．热发射电子具有 (3/2) kT 的平均热能；阴极有一定的线度，不是一个理想的几何点，从而降低空间相干性．相干性由相干长度 Δx 表示，在此线度内的散射体都可提供相干散射：

$$\Delta x = \frac{\lambda}{2\beta_s\left[1+\left(\frac{\Delta E}{2E}\right)^2\right]^{1/2}}, \tag{4.1.7}$$

其中 β_s是样品上一点所见电子源的半张角，设电子束能量为 150 eV，波长 $\lambda=0.1$ nm，$\Delta E=0.2$ eV(相当于阴级温度约 1600K)，$\beta=0.005$(源半径为 0.5 mm，与试样表面的距离为 100 mm)，可得 $\Delta x=10$ nm．在$(\Delta x)^2$区域之外，尽管结构是有序的，亦不提供相干振幅以增强衍射斑的强度，而只有强度的叠加．如用近年发展的场发射电子枪，其线度在微米量级，可提高 LEED 的质量．电子能量对 LEED 质量也有很大的影响．除了相干区域$(\Delta x)^2$与电子能量E成反比外，电子与原子的散射截面亦与电子能量有关．弹性散射截面大体上与E^2成反比．再有，增加电子的能量，其平均自由程相应增加，对表面分析不利．但是，低能电子枪的制造比较困难，而且易受杂散电磁场的干扰，与表面的相互作用亦更复杂，所以过低能量的电子反而不利于形成清晰的衍射斑．

衍射电子的空间分布可由法拉第筒直接接收．一定的机械装置可改变法拉第筒的空间位置．这种装置的测量速度很慢．更常用的一种装置是荧光屏显示，它是由 3(或 4)个栅网和一个荧光屏组成的 LEED 分析器．栅和屏以样品的电子辐照点为中心构成同心球面．G_1栅接地，使背散射电子从样品渡越到分析器之前处于等电位．G_2(或 G_3)是阻挡栅，用作高通滤波器抑阻所有非弹性散射电子，从而降低由二次电子形成的很强的本底．实际上它是一个窄带能量分析器．显示屏加上较高的加速电位，以获得一定的荧光亮度．在荧光屏前有一接地的抑制栅 G_3(或 G_4)，消除屏前二次电子形成的空间电荷．对荧光屏的一次照相可取得全部衍射图．但这种方法不能

直接获得衍射强度. 较新的装置用通道板和光学多道分析器. 并可记录在录象带中. 它的测量灵敏度高，动态范围宽，电视屏上可再现二维结构的相变过程.

4.1.4 实验方法

为了检验 LEED 实验装置的工作性能，须有一个合适而易于取得的单晶试样，云母是最初步的检验样品，它不仅取材容易，还具有层状结构和易于解理的优点. 商品 LEED 装置往往以 Ni 晶面作为检验指标(实际上它还可用来考核仪器的背景真空度和样品表面的清洁能力，特别是试样加热台的性能).

获得高质量 LEED 图的前提是获得高度清洁和有序的表面. 不同试样由于物理、化学性质不同，清洁和有序化处理方法亦有很大差别. 这类处方基本上由经验得出，综合资料可见[7]. 清洁有序的的单晶面可从下述几种方法获得: ① 超高真空下原位解理. 由适当的机械装置(或加冷冻)以力学方式打开解理面，新鲜表面不仅没有任何沾污而且由于解理面的性质，天然具有相对完善的晶面结构(仍有少量阶梯或小面结构存在). ② 分子束外延制备的试样. 在优于 1×10^{-8}Pa 真空度，以相对低的温度和慢的速度生长，可得极好结晶学性质的结构，制备出非解理面的质量甚至可优于解理面. ③ 获得清洁表面的最方便的方法是离子轰击加退火. 离子轰击不仅使沾污物脱附，这种溅射过程还可逐层剥离样品的原子，从而获得不同深度的新鲜表面，但表面的原子结构在离子轰击过程中受损伤，成为无序结构. 需要加热退火——使原子有足够动能克服势垒而作扩散运动，从而达到能最低的(即有序的)结构. 加热退火同样会促进体扩散，致使体内杂质更易向表面偏析，也可能出现相反的过程，表面吸附物加剧向体内扩散，为此离子溅射的清洁处理与加热退火的有序化须循环交替进行许多次. 但最终得到的表面完善性仍有很大问题. 例如，离子轰击存在择优溅射问题，使表面组成明显改变，甚至使某些低熔点元素形成岛结构. ④ 为了清除某些试样表面的化学吸附物，化学反应法是有效的手段. 例如 Ni 吸附 CO，容易形成体内吸收 (up take). 如用离子溅射清除 CO，则使 CO 分解而积存的 C 更难清除. 引入少量 O_2，并适当加热样品，使形成 CO_2 而脱附，但与此同时形成氧化镍，须要通入少量 H_2，通过还原反应除去氧. 为了使体内吸收的杂质扩散到表面层以便去除，清洁过程常需很长时间.

LEED 图的出现不能作为试样表面完善性的最终判据，高达 0.1 ML 的无序吸附，至多使衍射强度略为下降，而本底的增加还难以觉察. 试样表面在成岛的情况下，只要衬底结构有序，仍可看到足够清晰的 LEED 图. 总之获得 LEED 图并不困难，但应记住它是一种长程有序的效应，所以即使获得高质量的 LEED 图，不能过分乐观地认为晶面有十分完善的晶格对称性.

处理后的试样应尽快完成 LEED 图观察. 实验操作主要调节电子束参量和试样表面的位置. 电子束调节以能量为主，同时调节聚焦以及束流强度. 开始时，能量可在 70～100 eV 范围内变动，束流也可强一些，荧光屏加速电位高一些，便于看到衍射斑. 与此同时，移动试样位置并适当改变取向，寻找有序程度较高的畴以及使电子束近于正入射. 一旦衍射斑隐约可见，对上述参量轮番作细微调节，以增加衍射斑与背景的衬度.

试样温度与衍射强度密切有关. 随着试样温度下降，衍射斑从模糊变得明锐. 原子在平衡

位置附近的涨落位移对散射波的作用使散射振幅按指数因子变化，所以衍射强度的对数值与均方位移成反比．均方位移由声子谱的德拜近似给出德拜-瓦勒因子时，衍射强度的对数值与温度和入射电子的能量都成反比，还与衍射级次有关，随衍射级次增高，强度明显下降．为了使退火后的试样能迅速冷却，以免长时间等待而沾污表面，样品座应带有优良性能的加热与冷却装置．衍射强度的温度效应也可利用，由衍射强度对数值对温度作图，通过其斜率得出的德拜-瓦勒因子可推算出表面的有效德拜温度和均方位移．上述方法测得表面的有效德拜温度总低于体内的，这表明表面原子的振动位移确实大于体内的．从表面与体内德拜温度的比值得出银的表面法向位移与体内的比值$(\langle u_{\perp}^2\rangle/\langle u_b^2\rangle)^{1/2}$对Ag(111)为1.46，Ag(110)为1.48，而Ag(001)为2.16．通过非(00)束测量还可得出$\langle u^2\rangle$值．它们虽比$\langle u_{\perp}^2\rangle$小，但仍大于$\langle u_b^2\rangle$．

LEED能有效地研究吸附动力学．多数单晶表面形成的化学吸附，当吸附物之间以斥力相互作用占优势时，吸附不会以岛的形式生长，样品具有适当温度时(既能越过表面势垒而作迁移运动以进入能量最低状态，又不至于因振动激发而离开势阱)，很容易形成吸附物的有序结构．从LEED图的分数点可得出吸附物原胞的大小，从而标定覆盖度θ值．但经常遇到曝露量增加后，吸附物的超晶格反而增大，例如Ru(001)面200K时吸附CO分子，首先出现的吸附物有序结构是$(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$，此时$\theta=\frac{1}{3}$ML．随曝露量增加(这里不引入过去沿用的曝露量单位：朗缪尔$L=10^{-6}$ torr·s，因为吸附动力学过于复杂，L与θ之间不存在简单的关系)，出现一段无序结构后，再次出现$(2\sqrt{3}\times2\sqrt{3})R\,30^\circ$的有序结构．此时$\theta=7/12$，表明吸附物形成复式格子，超晶格中包含7个CO分子．由此可见，吸附物超晶格的覆盖度较难确定，须从曝露量、吸附动力学曲线的趋向以及吸附物的原子或离子半径，推断每一原胞中含有原子或分子的数目．

4.1.5 结果分析

表面与衬底的二维结构相同时，LEED图显示P(1×1)的倒格点，称为整数点．确定镜面反射的(00)点后，就可定出各整数点的衍射级次．改变入射电子能量，衍射斑位置始终不变的点就是(00)束．电子束近于正入射时，(00)束容易被样品自身所掩蔽，不能从前视荧光屏看到．这时可以通过高次点对称变化的中心认定(00)束位置．表面存在再构，吸附或杂质偏析时，它们的有序结构将引出新的衍射斑．由于这些正格子(常称为超晶格)的原胞大于衬底的，其倒格子的原胞就小于衬底的，落在整数点之间的衍射斑称为分数点．从衍射斑强度的差别，较易区分整数点和分数点．

设整数点与分数点的倒格矢分别为$\boldsymbol{a}^*,\boldsymbol{b}^*$和$\boldsymbol{a}_s^*,\boldsymbol{b}_s^*$，二者的关系为

$$\boldsymbol{a}_s^*=m_{11}^*\boldsymbol{a}^*+m_{12}^*\boldsymbol{b}^*,\quad \boldsymbol{b}_s^*=m_{21}^*\boldsymbol{a}^*+m_{22}^*\boldsymbol{b}^*,\tag{4.1.8}$$

其中矩阵$M^*=\begin{pmatrix}m_{11}^* & m_{12}^*\\ m_{21}^* & m_{22}^*\end{pmatrix}$直接由LEED图照片测定，超晶格的矩阵$M$可从$M^*$得出：

$$M=\frac{1}{\det(M^*)}\begin{pmatrix}m_{22}^* & -m_{21}^*\\ -m_{12}^* & m_{11}^*\end{pmatrix}\tag{4.1.9}$$

其中 $\det(M^*)m^*_{11}m^*_{22}-m^*_{12}m^*_{21}$. M 即为表面结构正格子的矩阵表示.

基矢按下述方式选取较方便:

① 正方格子(bcc(001)和fcc(001))

$$\left.\begin{array}{ll} \boldsymbol{a}=a\boldsymbol{i}, & \boldsymbol{b}=b\boldsymbol{j} \\ \boldsymbol{a}^*=\dfrac{1}{a}\boldsymbol{i}, & \boldsymbol{b}^*=\dfrac{1}{b}\boldsymbol{j} \end{array}\right\} \tag{4.1.10}$$

② 六角格子(fcc(111)和hcp(0001))

$$\left.\begin{array}{ll} \boldsymbol{a}=\dfrac{\sqrt{3}}{2}a\boldsymbol{i}-\dfrac{1}{2}a\boldsymbol{j}, & \boldsymbol{b}=a\boldsymbol{j} \\ \boldsymbol{a}^*=\dfrac{2}{\sqrt{3}a}\boldsymbol{i}, & \boldsymbol{b}^*=\dfrac{1}{\sqrt{3}a}\boldsymbol{i}+\dfrac{1}{a}\boldsymbol{j} \end{array}\right\} \tag{4.1.11}$$

③ 长方和中心矩形(fcc(110)和bcc(110)

$$\left.\begin{array}{ll} \boldsymbol{a}=a\boldsymbol{i}, & \boldsymbol{b}=b\boldsymbol{j} \\ \boldsymbol{a}^*=\dfrac{1}{a}\boldsymbol{i}, & \boldsymbol{b}^*=\dfrac{1}{b}\boldsymbol{j} \end{array}\right\} \tag{4.1.12}$$

相对于三维晶格常数 a_0,不同晶面的 a 和 b 取不同值, 例如, bcc(001): $a=a_0$;fcc(001): $a=a_0/\sqrt{2}$;

bcc(110):$a=\sqrt{2}a_0, b=a_0$;fcc(110):$a=a_0/\sqrt{2}$, $b=a_0$. 有关LEED图及对应的超晶格结构可查阅文献[8].

LEED图不仅可测定表面原胞的相对大小, 亦可测定原胞的绝对尺度. 对正入射装置, 劳厄方程简化为平面光栅的衍射公式: $d_{hk}\sin\theta=n\lambda$, 其中 θ 是衍射束与表面法向的夹角. 由照相底片测出(hk)束与(00)束的距离(实际上可取(hk)与($\bar{h}\bar{k}$)距离之半), 从已知荧光屏的球半径就可算出 θ 值. 改变电子能量, 测定对应的 θ 值, 从 $\lambda(=(150/V)^{1/2})$-$\sin\theta$ 所作直线的斜率即为 d_{hk} 值.

通常所用的电子束斑的线度约1 mm, 远超过相干长度, 当试样存在不同畴时,屏上显示的是不同畴的衍射图的叠加. 不同的畴的对称性较低时, 就容易看到衍射图的叠加. 例如Si的(2×1)结构,常见到P(2×1)和P(1×2)图样的套叠. 获得单畴衍射需较高的实验技术,包括试样制备,电子束调节和仔细寻找大面积单畴.

实验中往往发现整数点邻近存在伴点,如果这些伴点不是所有整数点都具备的,而伴点的出现又与电子能量有关,则伴点的结构最可能与阶梯结构有关. 只有一个伴点时,阶梯结构相当规则,这时表面实际上是一个高密勒指数面. 主点与伴点相距愈近, 表明台面(terrace)线度愈长. 如果阶梯有上有下,在主点二旁都出现一个伴点;实验遇到的伴点结构往往更为复杂. 研究整数点附近的强度分布,可考察表面结构的复杂状态,特别是用来研究各种结构缺陷.

4.1.6 LEED的动力学理论简介

测量衍射强度随电子能量的变化可增加LEED测量参量的维数,应能获得更多有关结构的

信息．从运动学角度考察，增加电子能量，所有级次的衍射斑都向(00)点收缩．这一过程只与二个自相关函数有关，不涉及衍射强度的变化．考虑到衍射强度决定于原子的弹性散射截面σ，而σ与电子能量E大致上有$\sigma \propto E^{-2}$的关系．对一定的衍射斑作实验测量，得出I(强度)-V(代表电子能量)曲线并非简单的平方反比关系，I-V曲线显示许多峰形结构，其数目远多于三维衍射可出现的数目．这表明相干的弹性散射不仅是单次散射，还存在多重散射．由多重相干散射得出的I-V曲线对散射体的位置应有更灵敏的反应，0.001 nm 的弛豫就能在I-V曲线上显示其区别．但实验得出的只是强度函数，有关的位相信息已丧失．因此不能唯一地确定结构．为此须作结构的模型计算，从模型的不同位置参量分别算出各自的I-V曲线，然后同实验结果作比较，判别其最可能的结构．计算采用固体能带理论的方法．由于能量大于 50 eV 的电子，其散射主要决定于原子实的势，所以散射势函数就沿用赝势法中的球形势．形成的散射分波由各自的相移决定．原子实之外的价电子对散射几乎不起作用，价电子作为一个恒定势对相移没有贡献，这一势场对入射电子相当于自由空间．为了选择合适数值的散射势函数以显示散射的能量关系，还要加上一个在空间上有恒定值的复数内部势(晶体势)，其虚部代表非相干散射部分．显然内部势可以象几何结构参量一样作为可调参量与实验结果拟合．目前，这种散射势就是通用的松饼模子势，它既能使计算结果有足够精确度，又不至于花费太多的计算时间．

强度的模型计算分三步．第一步，计算单个原子的散射相移．波函数是一个入射电子与原子中N个价电子的总和．由于势函数是球对称的，波函数就以球面波的叠加来表示．其球谐函数经过积分，从薛定谔方程可得出径向波函数．在势函数外的矢径波函数就是散射的分波．它们由各自的相移因子表示原子的散射特性．相移δl不仅与势函数有关，也与电子能量有关．通过相移δl就由嵌在内部势中的点散射代替了整个原子的散射作用，散射电子的径向波函数与球形势函数的半径关系不再出现．从相移得到散射波函数的空间分布．第二步，计算单原子层内的多重散射．由于低能电子散射截面很大，此时入射波应加上由邻近原子散射来的球面波．后者的振幅又与一次散射波的振幅有关，应作自洽计算，由此获得层内多重散射的总振幅．第三步，由于三维散射仍应存在，所以还要考虑层间的多重散射对衍射强度的贡献．每层中的波函数分成背散射和前后散射二部分．它们是层内多重散射的振幅加上垂直于层面方向的传递因子(即法向的散射因子和平移的相移因子）的卷积．因而前后散射导致的层间多重散射对原子结构的弛豫是灵敏的．事实上，层间散射在多重散射中的作用比层内散射的大得多．为此前向散射须重整化，对透过某一层的前向散射波用不同角度的透射平面波加以修正．低能正电子衍射(LEPD)谱的强度分析的初步结果同样表明，三维层间散射起重大作用．

确定原子的三维结构，须将实验测得的I-V曲线与具有不同结构参量(原子几何位置)的一组计算曲线作比较，从中选定最接近的一条，据此定出最可能的结构．当I-V曲线形态较简单，计算曲线对模型灵敏时，用肉眼甄别是可行的．对复杂的原子结构，I-V曲线的形态无法作直观判断．为此需用 X 射线衍射分析中采用的R(可靠性)因子法，才能较客观地作出决择．LEED 强度分析并非事事成功，实验与计算的符合程度随样品而异．对清洁的(1×1)金属表面通常可得满意的结果．对某些金属的有序吸附，亦有较好的结果．金属存在再构时，分析就发生困难，这

表明层内多重散射对再构不灵敏．对复杂的或大的原胞因可调参量的数目急剧增加，多重散射的计算很难奏效．反之，测量的 I-V 曲线也存在种种问题，特别是实际试样不具备理想的晶格对称性，LEED 虽可滤去局域缺陷，但不同有序结构的存在仍可严重影响实验结果．

LEED 是研究表面原子结构最流行的实验方法．对广泛的样品体系已获得丰富的实验结果[1]．但要得出原子结构较为肯定的定性和定量结果，还应由其它实验方法作交叉检验．

LEED 图的局限性是不能提供某些重要的结构信息：① 复式格子或超晶格中原子排列状况，衍射的分数点通常不能反映复式格子内部的结构．确定复式格子中原子结构往往靠经验与直觉．曾经企图由计算机来穷尽可能的结构安排，但至今尚未奏效．② 了解吸附物在衬底原子上的吸附位置，包括层间原子的相对位置对电子结构与化学性质的了解是很重要的，但衍射图无法分辨这种局域的结构性质．③ LEED 图主要反映二维的结晶学状况，第三维结构的性质很难显示．

表面结构的有序度很差而 LEED 图仍显示清晰的衍射斑，这种情况屡有报导．例如 GaAs(111)解理面在超高真空中加热到 800 K 以上．表面布满 Ga 的小岛之后，从荧光屏仍可看到清晰的衍射图．这是由于衍射的相干区域太小，小畴内的有序结构足以提供衍射图，特别是各小畴与次表面层结构的匹配使小畴相互之间具有位相相干．

LEED 图的上述不足之处可由 LEED 谱克服．但由于结构模型的设定是先验的，计算亦是近似的，而实验条件亦有种种非理想状况，所以 LEED 谱亦不是原子结构的唯一有效的实验方法．

利用衍射效应研究表面原子结构的实验方法，除了 LEED 之外，还发展出许多其它方法．与 LEED 最相近的是反射高能电子衍射（RHEED）．入射电子能量为 10 keV 量级．通过掠入射测量表面灵敏度．入射电子能量即使高达 20 keV，如果出射角（与样品表面夹角）为10°，则 Si 样品的取样深度仅 3 nm．用 RHEED同样可看到 Si(111)—7×7，Si(111)—$\sqrt{19}\times\sqrt{19}$—Ni，Si(111)—5×1—Au 等结构．这种方法的灵敏度与 LEED 相近，但其图样更亮更明锐．作表面结构测量时，其精确度可比后者高 3 个数量级．此外它不易受磁场干扰．RHEED 适宜作晶体生长过程的原位观察，目前广泛用于分子束外延

光电子衍射谱是与 LEED 谱相似的实验方法．不同能量的同步辐射光子产生相应动能的芯电子，它们受邻近原子的背散射影响，使波函数振幅作位相调制，从而使芯电子的发射强度作相应的周期变化．这种工作原理与 EXAFS（参见本书第二章）十分相似。利用它可得出各近邻原子的配置．选择适当的芯电子能级可忽略多重散射效应．近来有人对电子能量损失谱（EELS）亦作了衍射谱的研究．上述几种谱与 LEED 谱的差别在于衍射源来自原子内部，它们的衍射效应是近程的．与上述几种方法不同，从正空间直接测定原子结构的方法除了前面提起的扫描隧道显微术之外，用的较多的是低能离子散射，利用背散射惰性气体离子的角分布可定出原子的局域位置．此外，场离子显微镜可考察表面原子位置的变化．当然高分辨电镜用来观察表面原子周期性结构亦有特色．

§4.2 俄歇电子能谱

俄歇电子能谱(AES)目前广泛用于表面的成分分析. 俄歇电子的特征能量与发射原子序数有关,从能谱的俄歇峰可鉴别原子属于何种元素,而俄歇电子的计数可测定原子的浓度. 对固体表面,AES可分析原子序数 $Z\geqslant3$ 的元素. 对 Z 值不太大的元素,分析灵敏度可达 10^{-3}(原子浓度比). 以电子作激发时,由于电子辐照亮度高和电离截面大,扫描AES图的侧向分辨率可达50nm. 纵向深度分析由溅射剥离层实现,因此AES可用作表面微区的三维组成分析(称为扫描俄歇微探针SAM). AES用于表面组成定性和定量分析时,有下述几方面应用:

① 表面清洁度检验;表面沾污物的指纹鉴定;吸附物或淀积膜覆盖度 θ 的测定;

② 研究多元体系的表面偏析;杂质的深度分析;晶粒间界的元素成分分析;

③ 研究表面的化学过程: 多相催化、腐蚀、表面钝化等有关的吸附和反应动力学研究;

④ 金属、半导体等的界面研究;

⑤ 薄膜生长机理的研究;

⑥ 集成电路中掺杂元素的三维微区分析;从组成变化作失效分析;

⑦ 研究表面的力学性质,例如磨擦、磨损、润滑和粘着等问题.

近年开始研究高分辨率俄歇谱,从能量位移和线形变化取得表面化学的信息.

AES用作表面分析的缺点是它并非完全无损伤的检测,入射电子导致表面状态的各种变化,如电子诱发吸附或脱附,形成的局域电场使杂质加剧扩散而出现表面富集.

4.2.1 俄歇效应

1925年法国物理学家俄歇正确解释了原子的一种非辐射退激发过程,后称俄歇效应. 其基本过程示意于图4.2.1. 原子内部(核衰变)或外部(各种粒子的非弹性碰撞)因素可以引起原子内壳层W电子跃迁,形成具有初始空穴的原子,其退激发过程可以发射特征X射线(荧光)或发射俄歇电子. 后者即X能级和Y能级的电子相互作用后,一个电子与W能级空穴复合,释放的能量转移到另一电子,如获得的能量足以克服其束缚能,就脱离原子而成为向外发射的俄歇电子. 此时原子成为具有二个空穴的双重电离的离子. 俄歇电子的动能(即特征能量)只与W,X和Y能级有关,而与激发初始空穴的入射粒子能量无关,这是AES的一个特点.

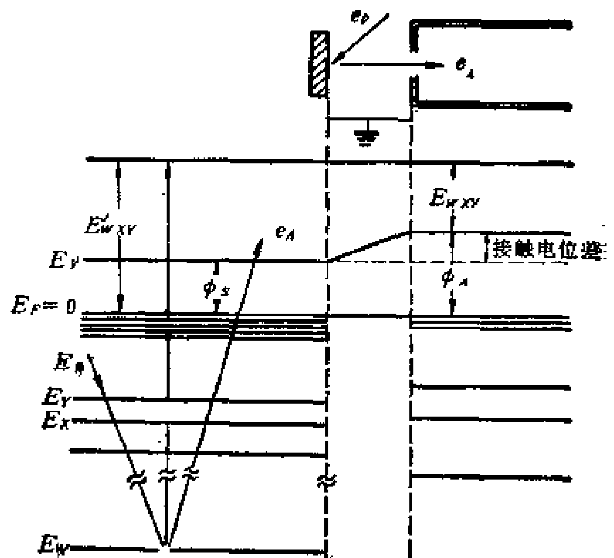


图4.2.1 金属试样的俄歇电子发射示意图

俄歇效应早期用X射线激发，因此空穴能级，充填电子能级和发射的俄歇电子能级沿用X射线能级标记K，L，M，…等作为俄歇过程的标记．俄歇谱线KL_2M_3表示初始空穴为K壳层，L_2壳层电子与K空穴复合，其能量转移给M_3壳层电子，后者作为俄歇电子发射．最终出现的二个空穴也可在同一主壳层(主量子数n)上，如KL_1L_2等．

对同一空穴可产生不同的俄歇跃迁，初始空穴为K时，出现K系列俄歇跃迁，如KLL，KLM和KMN等．同一主壳层标记的俄歇跃迁(例如LL)还由于次壳层不同而构成俄歇群(group)，如KL_1L_1，KL_1L_2，KL_1L_3，KL_2L_2，…等．每一群中出现俄歇谱线的数目与俄歇过程中二个跃迁电子间相互作用的耦合模式有关．后者与原子序数存在某种内在联系，j-j耦合适用于高原子序数元素的高结合能能级间的俄歇效应；L-S耦合适用于低原子序数元素的低结合能能级的俄歇跃迁．这二种极端的相互作用有不同的守恒性质，导致不同的选择定则．如果同时考虑自旋-轨道的互作用和电子间静电互作用，就成为"中间耦合"模式，其俄歇群能得出一些弱的混合态跃迁，从而与实验结果吻合．

初始空穴与充填电子也可以处于同一主壳层的不同次壳中，形成所谓的C-K(Coster-Kronig)跃迁，例如LLM，MMN等．当然K系列就不会出现C-K跃迁．如果三个能级属于同一主壳层，这种过程就称为超C-K跃迁，例如LLL，MMM等．在一定情况下，它们成为重要的研究对象，例如参与光电子发射的多体效应，导致伴峰的出现等．

气体元素的俄歇谱可较好地分辨出俄歇群中各谱线的结构．它和相应的固态元素俄歇谱有一定差别．首先，后者的半峰宽度(FWHM)大于气态的，使谱线结构在俄歇群中不易辨认．其次，俄歇群中各谱峰能量的相对值和相对强度与气态亦不同，表明原子周围的环境对不同能级的俄歇效应有不同影响．第三，价电子能带对空穴的屏蔽效应大为增加，导致俄歇群的特征能量有一定位移．这是研究俄歇化学位移的基础[9]．

固态俄歇谱的形态与气态的相似时，称为类原子俄歇谱．许多元素主要俄歇跃迁(如Cu，Zn，Ga，Ge，As和Se，的LMM，In，Sn，Sb和Te的MNN和Mg的KLL等)的固态谱有类原子特征．而另一些固态谱与气态有很大差异(如Mn的LMM)．俄歇跃迁的末态有二个空穴，当它们之间的静电互作用较弱(作用势小于价带宽度的2倍时)，空穴态出现去局域化而形成能带结构，称为类能带俄歇谱．Ni，Fe和Cr的LMM也是类能带俄歇谱．高原子序数元素的低结合能的俄歇跃迁，能出现更多的类能带俄歇谱．

4.2.2 定性分析

AES用作表面成分的指纹鉴定时，须测定俄歇电子的特征能量．从谱峰(能量)位置鉴别对应的元素．不同元素主要俄歇群的特征能量值可查对有关的谱峰表(如图4.2.2所示)．点子位置表示主要俄歇电子动能，点子大小表示不同的强弱．俄歇峰的鉴别还可查对纯元素(及某些常见化合物)的标准谱图．这种谱对能量位置和谱线形状有较高分辨率的显示．大的谱仪公司都编制这种俄歇谱手册．

由于各电子轨道之间都可实现俄歇跃迁，所以每种元素就有丰富的俄歇谱，由此导致不同元

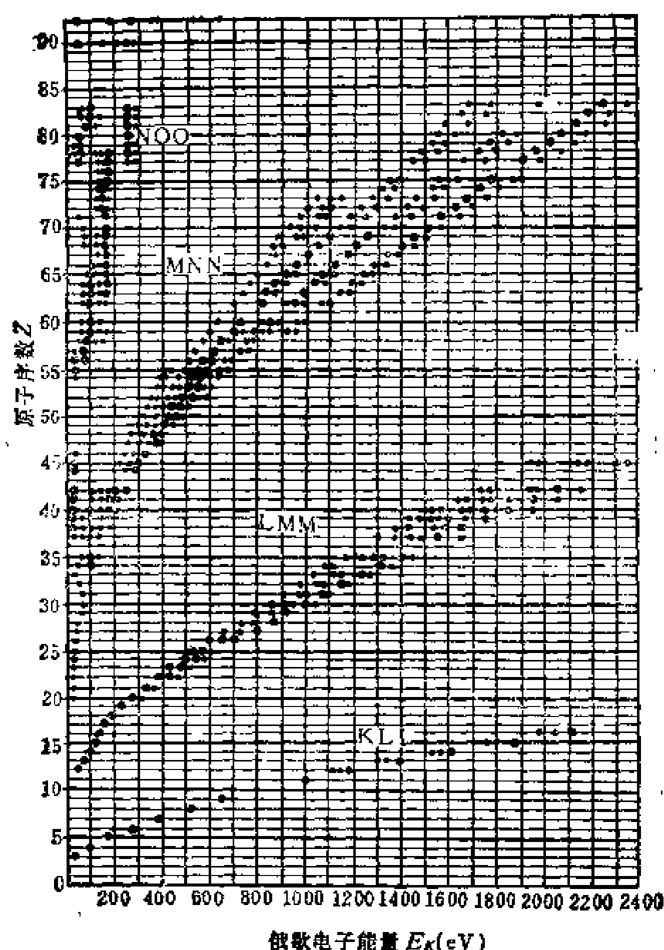


图 4.2.2 各元素主要俄歇峰的特征能量

素俄歇峰的干扰．但由于跃迁几率与(或)原子浓度有较大差别，谱峰的重叠干扰对定性分析不致于造成严重困难．当然，主峰受干扰的事例确实存在，此时只能选用次要的俄歇峰．

原则上俄歇电子的能量有下述简单的能量守恒形式：

$$\begin{aligned} E_{WXY} &= E_W(Z) - E_X(Z) - E_Y(Z+\Delta) - \Phi_A \\ &= E_W(Z) - E_X(Z) - E_Y(Z) - \Delta[E_Y(Z+1)E_Y(Z)] - \Phi_A, \end{aligned} \tag{4.2.1}$$

其中 $E_W(Z)$，$E_X(Z)$ 和 $E_Y(Z)$ 是 Z 原子分别在 W，X 和 Y 能级的单次电离能．经验上以 X 射线或光电子能谱的实验测定值作为近似．Δ 是俄歇校正项，这是由于发射的俄歇电子所处环境相当于(Z+1)的原子实，因此 E_Y 须作较大的弛豫能修正．Δ 值与 Z 有关，处于 0.5～1.5 之间．上述考虑纯粹是经验的．Δ 值还可用半径验方法计算，由 X 和 Y 二个电子的静电和交换互作用能(即 Slater-Condon 积分)得出．Φ_A 是能量分析器的功函数．引入这一项，使 E_{WXY} 值成为从真空能级算起的实际测得的功能．从图 4.2.1 可见，试样与能量分析器作电连接时，它们的费密能级相同，按费密能级计算的俄歇电子动能为 E'_{WXY} (即俄歇特征能量)，发射入真空后的动能为 $E'_{WXY} - \Phi_S$，由于样品与分析器之间的接触电势差为($\Phi_S - \Phi_A$)，所以进入分析器后，测得的动能 $E_{WXY} = E'_{WXY} - \Phi_S + (\Phi_S - \Phi_A) = E'_{WXY} - \Phi_A$．俄歇特征能量的测定与分析器的功

函数密切有关．精确测定时，需随时校正 Φ_A 值，以免分析器沾污引起 Φ_A 改变．

俄歇电子能量 E_{WXY} 的实际值远比式(4.2.1)所示的复杂，可以引入许多其它校正项．作为多电子体系的原子必然存在各种多体效应．W，X 和 Y 轨道电子的跃迁引起其它轨道电子弛豫，对空穴的静电屏蔽效应使俄歇电子的能量有相应变化．在固体情况下，还存在原子间的屏蔽效应，这是化学位移的重要成因．一般而言，原子周围的有效电荷密度增加时，俄歇峰向高能端移动，反之向低能端移动．$Zn(L_{23}M_{45}M_{45})$ 是个例子，它的能量从气态时的 974.5eV，增加到 ZnO 的 986.6 eV，而金属 Zn 则达到 988.2 eV．轨道弛豫引起的能量位移有助于了解原子的化学环境和电子结构．

除了能量位移，俄歇群中各谱线的相对强度(跃迁几率)亦随环境而改变．$L_2L_3M_{45}$ 跃迁对气态 Zn 是完全禁戒的，对金属 Zn 是许可的．Zn 的 $L_3M_{45}M_{45}$ 与 $L_2M_{45}M_{45}$ 的总强度比在气态时为 2.3，而固态时达到 2.9 左右．

俄歇谱线的形状也是近年来研究的内容．当化合物形成新的退激发通道时，由于空穴寿命缩短，使谱线宽度增加．应该指出，引起谱线加宽的机理很多，除寿命加宽之外，空穴之间的静电退耦、表面荷电效应、分子间互作用以及某些伴峰的能量弛豫机理，都使视见的线形加宽．

随俄歇主峰出现的伴峰也是有用的信息．可认为是化学效应形式之一．定性解释形成伴峰的机理是电子的带间跃迁．Ni 的 $L_{23}M_{45}M_{45}$ 峰，其伴峰只在 NiO 和 NiF_2 中出现，纯 Ni 和 $Ni(CN)_2$ 就未见到．对气态化合物的伴峰曾作过理论分析．

俄歇过程中末态的二个空穴分别隶属于化合物的不同原子时，称为原子间的俄歇过程．某些金属的类能带俄歇跃迁可认为是这种过程的一个特例．对离子化合物 NaF，MgF_2 和 Al_2O_3 已由实验证实原子间俄歇过程．

总之，AES 定性分析时，除了俄歇峰的能量值外，它的线形及伴峰对表面状态都能提供有益的信息．进行这方面工作需要理论工作配合作适当的模型计算，才能获得定量的结果．

4.2.3 定量分析

AES 作定量分析时，通常测定表面成分的相对浓度．俄歇电子的计数与原子浓度之间的关系主要由初始空穴的电离几率和俄歇跃迁几率决定．对固体还需考虑俄歇电子输运到表面然后克服势垒逸出表面的过程．定量分析的基本公式如下：

$$I_A = G(1+r)I_P N\lambda(1-w)\Phi(E_P/E_W), \tag{4.2.2}$$

其中 I_A 是俄歇电子计数率；G 是实验装置有关的仪器因子；r 称作背散射因子；I_P 是入射电子束流强度；N 是单位体积中原子数；λ 是俄歇电子在固体中的非弹性散射平均自由程；w 是 W 空穴的 X 射线荧光产额，而$(1-w)$就是俄歇电子产额；$\Phi(E_P/E_W)$是能量为 E_P 的入射电子对 E_W 能级的电离几率．由式(4.2.2)作定量分析过于简化，许多因子实际上是深度 z 的函数，在不同深度 I_P 不仅衰减成不同强度，还由于非弹性散射，其能量有一定分布．初级电子的背散射部分就更复杂．较仔细的考虑可参阅文献[11]．G 因子包含多种因素，如分析器类型、收集讯号的模式(微分还是积分的)、锁相放大器的调制电压幅度、分析器的能量分辨率及透射率、讯号处理等．各

因子往往是电子能量的函数.

流行的 AES 定量分析采用下面二种实用方法.

1. 标样法

此法以经验的方法消除难以分别测定的各项因素. 在相同的实验条件下，如果试样与标样的组成相近，以若干标样测定 $I_A=kN$，可得出工作曲线，如果量程较宽，k 值就明显偏离常数，但从工作曲线仍可精确定出 N 值.

实施标样法并不太方便，使用标样一事就说明 k 值没有普适性. 更重要的问题是标样的浓度没有可靠的方法来标定，由于表面浓度与体内浓度可存在相当差别(表面偏析)，无法用化学方法标定表面浓度，如用其它表面分析手段标定，遇到与 AES 相同的困难. 鉴于试样的制备与浓度标定相当费事，所以标样法只用于精密定量分析.

2. 元素灵敏度因子法

此法在一定实验条件下分别测定各个纯元素的特定俄歇跃迁在经历了固体内部的各种过程后，俄歇电子逸出表面的几率，称为灵敏度因子，它可表示为

$$S=(1+r)\lambda(1-w)\Phi(E_P/E_W). \tag{4.2.3}$$

与式(4.2.2)比较，得出 i 原子的浓度为

$$N_i=\frac{1}{I_P G_i}\left(\frac{I_{Ai}}{S_i}\right). \tag{4.2.4}$$

如果试样由 j 种元素组成，假设元素 i 的 S_i 不受其它元素影响，而 G_i 有相同的值 G，原子的总浓度为

$$N=\sum_j N_j=\frac{1}{I_P G}\sum_j\left(\frac{I_{Aj}}{S_j}\right). \tag{4.2.5}$$

计算不同元素的相对浓度(原子百分数)就更简单:

$$C_i=\frac{N_i}{N}=\frac{(I_{Ai}/S_i)}{\sum_j (I_{Aj}/S_j)}. \tag{4.2.6}$$

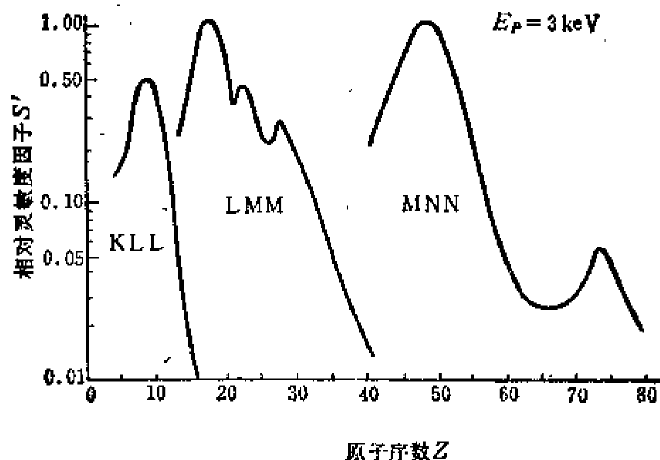


图 4.2.3 AES 相对灵敏度因子的一般趋势，以 Ag(MNN)归一化

实验采用相对灵敏度因子 S'，通常以纯 Ag 的元素灵敏度作基准，在相同条件下，测定 i 元素的 I_{Ai} 与 $I_{A\cdot Ag}$ 比较，定出一系列 i 元素的相对灵敏度因子 $S_i'=\frac{I_{Ai}}{I_{A}\cdot Ag}$，见图 4.2.3，大的谱仪公司对其产品的相对灵敏度因子提供成套数据，不同谱仪的元素相对灵敏度因子的数值会有相当出人；制备好的标样，由本实验室自行测定 S 是更可靠的办法.

用相对灵敏度因子法作定量分析遇到的问题是：① 忽视基体效应，由纯元素定出的 S，其 λ 和 r 值只适用于该种环境，如果这种元素成为另一元素中的稀释成份，其 λ 和 r 就不同了. ② 化合物的灵敏度因子会与纯元素的有很大差别. ③ 多元体系中，化学环境会引起线形变化，如果 I_A 只以俄歇谱的峰-峰高度(见下节)作计数时，会引入一定误差.

4.2.4 实验装置

典型的俄歇电子能谱仪由以下几部分组成：① 超高真空分析室(包括多维定位样品操作台；快速进样系统；清洁表面用的离子枪；以及附有多种功能的预处理室(具有泄漏阀的进气系统；蒸发器等)；② 能量可调、束流稳定的电子枪；③ 二次电子能量分析器. 测量系统的示意图见图 4.2.4.

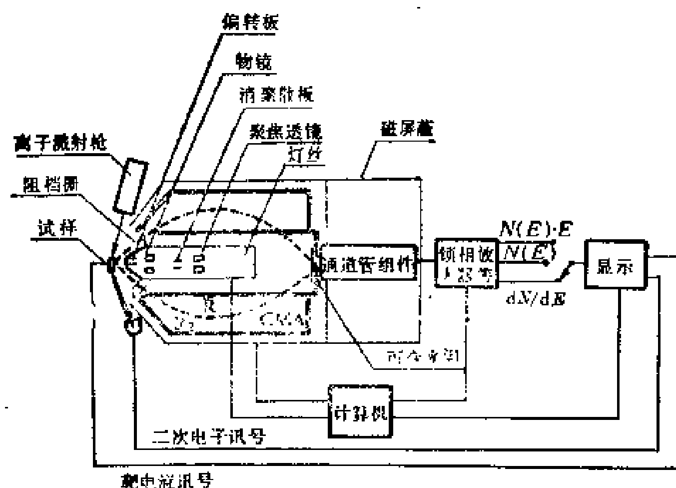


图 4.2.4 AES 的电子光学和电子学系统示意图

扫描俄歇微探针(SAM)的基本设备相同，只是电子枪性能较好(束斑小)，电子束能在表面作二维扫描，所得俄歇电子讯号有同步显示.

电子枪通常提供 0～5 keV 能量的电子，对能量单色性要求不高，束流强度可达 200 μA，具有可调的稳流电路，并可调节聚焦的线度以控制样品表面的辐照密度，扫描俄歇电子枪要求灯丝有高的发射亮度和好的聚焦透镜. 场发射阴极是有发展前途的电子源. 电子枪可以不同方式安装，一是以同轴形式与筒镜型能量分析器装在一起. 也可按掠入射到样品表面的位置独立安装. 前者的优点是接收灵敏度较高，后者优点是探测的表面性强，此外，由于掠射的二次电子产额高，有利于消除表面荷电效应，可用于某些绝缘体分析. 电子枪在较低能量操作时，可起中和枪的作用，为 X 射线光电子能谱(XPS)或二次离子质谱(SIMS)测量消除荷电效应.

流行的 AES 能量分析器是筒镜分析器(CMA). 它是静电偏转型能量分析器，已示于图 4.2.4 中，R_1 和 R_2 是同轴柱型圆筒，与能量有关的偏转由 R_1 和 R_2 之间所加电位决定. R_1 上环形入射缝和出射缝构成较大的接收锥角，这种大透射率导致高灵敏度. 能量分辨率决定于缝宽和半角孔径. 当圆筒半径比 R_2/R_1 和筒的长度满足适当关系时，入射角可在较宽的角度范围内部满足二级聚焦条件，从而使试样相对于分析器的位置并不苛刻，为此须牺牲一些透射率. 当然，试样位置与大小对分辨率有一定影响，减小狭缝宽度可提高分辨率. 为了提高分辨率还可把二个 CMA 串级形成双通 CMA，其透射率相应减小. CMA 亦可用作角分辨测量，在入射缝处增加一个光阑，使环形接收角限于接收环上一小段立体角. 电子枪装在分析器内是 CMA 的特点. 容易实现电子的正入射；在环形立体角内接收俄歇电子使表面粗糙引起的影锥效应相应减少；由于样品紧靠分析器，减小杂散电磁场对低能电子的影响.

顺便指出，LEED 实验装置也可用作 AES 的能量分析器. 此时 LEED 装置成为阻挡场分析器(RFA)，其第一、四栅仍然接地，第二、三栅加上相同的可变电位(阻挡场)和调制讯号，荧光屏用作收集极时接较低的正电位.

4.2.5 实验方法

AES 实验要求高的表面灵敏度和能量分辨率，与此有关的因素分述如下.

俄歇电子发射强度与入射电子能量 E_P 明显有关. 可直接由实验选定 E_P. 对许多俄歇跃迁，E_P 最佳值大体上是空穴电离能 E_W 的 3 倍或更高一些. 这一数值还与入射角 θ(与样品表面法向的夹角)有关，增加 θ 后，E_P/E_W 之比亦可增大. 入射电子束流强度 I_P 也有一个最佳值，此时不仅可获得高灵敏度，同时对 I_P 引起的各种损伤也可以容忍.

定量分析原则上应计算俄歇峰的面积，但实际上存在许多困难. 首先，俄歇峰只是巨大本底上的微弱讯号，见图 4.2.5，本底随能量的变化并非简单的线性关系，扣除本底有较大的人为因素，因此对谱峰作计算难以精确. 其次，俄歇电子在逸出表面的输运过程中遭受各种能量损失，导致谱峰在低能端有一个拖长的“尾巴”. 这是计算面积的又一个困难，习惯上以 $\mathrm{d}N(E)/\mathrm{d}E$ 的峰-峰高度作为俄歇电子发射强度 I_A 的计数，这种处理在线形保持不变时作相对测定是完全有

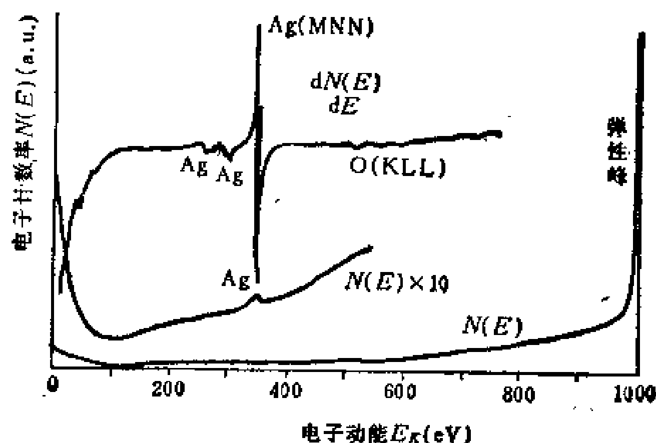


图 4.2.5 二次电子与俄歇电子的典型能谱图

效的，它解决了巨大本底的扣除问题. 如果样品成分(化学环境)有变化，引起线形的相应变化，用峰-峰高计数就带来误差. 有人建议用向下的峰-本底高度的计数作为改进.

微商谱的讯号强度还与调制电压的幅度 E_m 有关. 在 E_m 较小时，$dN(E)/dE$ 值随 E_m 作线性增加，然后趋于饱和，饱和的出现是由于 E_m 值已超过俄歇峰的宽度，这将导致线形畸变，为此应限制 E_m 以期有线性的调制. 由于分析器对线形加宽随能量增加，对较高能量的俄歇峰可用较大 E_m.

总之，实验条件不同，定量结果会有很大差别，曾对同一元素不同俄歇峰的相对强度比进行测量，不同实验室所得结果其差别可达 1～2 个数量级.

由于俄歇电子来自表面几层原子，因此试样表面的拓朴性质(例如粗糙度)对 AES 定量结果有举足轻重的影响. 刚逸出表面的俄歇电子在到达分析器之前，会被表面处凸出原子集团所掩蔽. 此外，入射电子相对于局域表面有不同的入射角，由此得出的背散射因子等相对于平均表面有不同的值.

样品组成随深度连续变化，或试样表面有不同厚度的覆盖层时，4.2.3 节的简单考虑显得不够，应采用较复杂的分析方法.

AES 作表面组成深度分布分析时，特别是采用离子轰击作剥层时，有些问题需要注意. 一是择优溅射，不同元素的溅射产额(见 4.4.1 节)不同，从而留在表面的浓度比与溅射产额比成反比关系. 换言之，溅射产额低的元素，表面浓度相应增高. 谨慎选择离子刻蚀条件，可使择优溅射效应减至最小. 其次是撞击效应，离子轰击使表面原子剧烈运动，在所谓的搅乱区中组成会有很大改变，降低深度分布的空间分辨率，对较厚样品深处的分析会有严重畸变. 这种效应还改变表面拓朴性质，使粗糙度增加，采用低能离子(<1 keV)可以减小撞击效应. 再有，对低电导材料，离子刻蚀同样引起荷电效应，形成的局域势场招致原子的额外迁移. 可用电子束辐照予以中和，所以电子枪与刻蚀离子枪同时启用，可获得较真实的结果. 此外，离子束截面内强度的非均匀分布，形成的刻蚀陷口增加剖面分析的误差；通常以离子束光栅扫描方式作刻蚀以避免严重的陷口问题(见 4.4.3 节).

离子刻蚀虽是目前流行的深度剖面分析方法，但刻蚀速率不易确定，因而深度的绝对标定有困难. 对较厚样品(>1 μm)的深度剖面分析，可采用试样事先用金刚石研磨膏以小角度(<1°)抛蚀表面，在不同位置暴露出不同深度的组成. 对更深的剖面分析(1～100 μm)，有人用敷有金刚石研磨膏的钢球在试样表面转动，磨制出一个球形陷口，从电子束位移测到的结果可换算出深度分布，上述试样在 AES 分析前都应经历短时间离子溅射作为清洁处理.

如果组成的深度分布在表面处有较大变化(浓度梯度很大)，它由其它方法获得深度剖面分析：改变俄歇电子的接收角，从而改变俄歇电子逸出表面所经历的等效深度. 接收角(出射的俄歇电子与表面的夹角)从近于 85° 减到掠出射的 5° 时，等效深度减小 10 倍以上. 此法特别适于界面明锐的薄层作厚度测定.

AES 表面分析的有关实验问题可参阅文献[12].

对一些精致的固体表面实验(例如弱化学吸附的表面)，须考虑入射电子束与试样之间的其

它相互作用. 入射电子的能量足以使表面原子处于各种激发态，在弛豫过程中会引起结构的剧烈变化. 目前研究得较多的是电子诱发脱附(ESD). 电子诱发吸附(ESA)是与上述过程相反的效应. 入射电子使暂时逗留在表面的分子解离成原子，后者有较大活性而与衬底原子成键，或者入射电子激活表面原子而促进气体的吸附. 上述过程与入射电子的能量和束流强度有关.

入射电子引起的另一个问题是对绝缘体或低电导材料的荷电效应，造成AES测量的严重困难. 这与表面的二次电子产额 $\delta = I_{发射}/I_{入射}$ 值有关. 当 $\delta < 1$ 时，电子在表面积累，使表面电位增高而出现不稳定. 此时AES谱杂乱无章. 表面电位甚至可阻挡任何电子进入试样表面，或者引起试样的介电击穿. 在电位升高的过程中，俄歇峰不断向高能端移动. 当 $\delta > 1$ 时，表面带正电位，使俄歇峰向低能端位移. 表面带正电位使低能二次电子折返表面而趋于一平衡点，此时 $\delta \approx 1$，结果对所有的俄歇峰形成相同数量(约2～15 eV)的位移.

表面荷电还在样品体内形成电场，导致离子迁移. 对碱金属或卤族元素的定量分析有很大影响. 解决的办法有二：一是增加表面电导率，可增涂很薄的金膜或罩以极细的金属网等；另一是在分析室中引入惰性气体或直接引入离子轰击来中和荷电效应，选择恰当的 E_P 和 I_P 使 $\delta = 1$.

AES用于表面成分分析时，虽有上述种种问题，但到目前为止，它仍是应用最广行之有效的实验方法.

§4.3 光电子能谱

光电子能谱(PES)的激发源是光子，原子中的价电子或芯电子受光子的作用，从初态作偶极跃迁到高激发态而离开原子. 然后对这些光电子作能量分析. 按光子能量或能量分析方式的不同，已发展出多种形式的PES. 目前用得最普遍的是X射线光电子能谱(XPS)，主要用于芯电子能量分析；以及紫外光电子能谱(UPS)，主要作价电子态密度研究. PES要求有尽可能单色的光源(波长的半峰宽度小)，以获得高分辨率能谱. 所以上述二种光源采用单一波长的线光源. 同步辐射提供波长连续可调的光源，这种光源有优异的性质：光子能量范围宽广；强度高；光束发散角小；高度偏振及脉冲发射[13]. 利用可变的光子能量，配合适当的光电子能量分析模式，可直接考察表面的原子和电子结构. 角分辨的光电子能谱可直接测定有关的能带结构 [$E(k)$色散曲线][14]，以及原子中电子云的方位角分布. 光电子衍射谱[15]亦属于光电子能谱技术的一种. PES具有高的能量分辨率时，测定能量损失谱可研究表面的各种元激发，如等离子体激元、芯态激子、带间跃迁等. PES还可研究光电子的自旋极化，从而考察表面磁性. 芯能级的伴峰是XPS提供的重要内容，研究它的形成机理可了解表面的动力学过程，它还是研究多体问题的有效手段.

多数实验室装备的光电子能谱仪，光源是电子激发阳极X射线源及辉光放电紫外线光谱灯. 能量分析器是高分辨率的半球分析器(HSA)，通常不能作角分辨测量. XPS用作成分分析时，灵敏度不如AES，但芯能级谱峰容易计算其面积，对定量分析有利. 谱峰的结合能对原子周围环

境敏感，其结合能变化称为化学位移，一般认为这是 XPS 的主要功能. UPS用于价带谱研究，可极灵敏地反映价带(态密度)的细微变化，但解释 UPS 谱并不容易，须要相应的理论模型计算，才能取得定量解释.

PES 的其它特点是：入射粒子与表面原子的碰撞截面相对其它种类的入射粒子要小得多，因而表面损伤小. 出于同一原因，光子在固体内的平均自由程长得多，从而使光电子在体内表层有均匀的分布，使定量分析简化.

4.3.1 光电子发射

光电子发射属于一般的外光电效应，图4.3.1表示能量过程满足 $\hbar\omega=E_b+E_k$ 的光电定律，入射光子的能量 $\hbar\omega$ 在克服轨道电子结合能（束缚能）E_b 后，光电子获得动能 E_k. 对固体试样，特别是金属，能量值以费米能级 E_F 作基准比之用真空能级 E_v 更方便. 样品与分析器作电学连接时，能量关系为

$$-E_b=-\hbar\omega+E_k+\Phi_A, \qquad (4.3.1)$$

其中 E_b 负值表示结合能，E_k 是实验测到相对于 E_v 的动能，Φ_A 是分析器的功函数. 除非分析器遭到严重沾污，Φ_A作为常数可由仪器作校正. 对某些吸附实验作化学位移研究时须考虑这一效应.

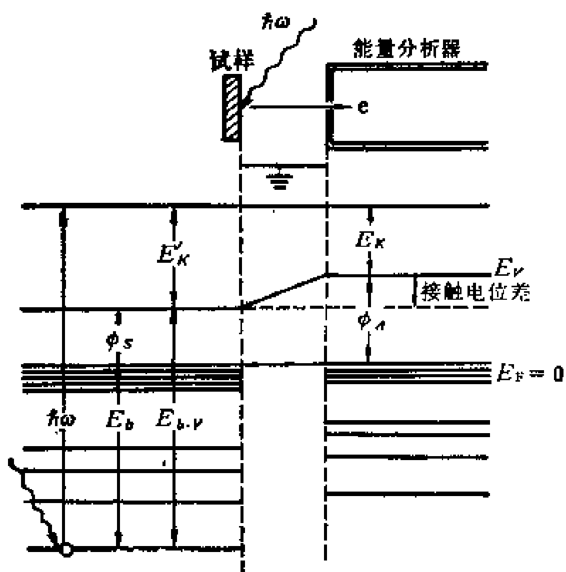


图 4.3.1 金属试样的光电子发射能级示意图

光电子动能的一部分应转化为原子的反冲能，但通常反冲能远小于谱线的半峰宽度. 轻元素发射的光电子有很大 E_k 时，需考虑反冲能校正.

光电子发射主要用于芯能级结合能测定，实验测定光电子动能后，电子学设备可将谱峰直接以结合能标出.

用量子力学方法计算轨道电子的结合能，将所得结果与实验测得的结果作比较，从而修改哈密顿量，可了解相互作用的细节，进而了解表面结构的行为. 自由原子由哈特利-福克法计算结合能. 设 N 个电子的原子初态波函数 $\varphi_i(N)$，算出总能量 $E_i(N)$，从终态为 $N-1$ 个电子的体系波函数 $\varphi_f(N-1,\mathrm{K})$，算出对应的总能量为 $E_f(N-1,\mathrm{K})$. 其中 K 表示 k 轨道形成一个空穴后的组态. k 轨道电子的结合能 $E(\mathrm{K})=-[E_f(N-1,\mathrm{K})-E_i(N)]$.

对 E_i 和 E_f 作相同精确度的自洽计算，φ_f 中 $N-1$ 个电子因 k 空穴的出现而不同于 φ_i 中 $N-1$ 个电子的空间分布，轨道的径向变化虽然不大，但对结合能会有明显影响，这就是原子内部的弛豫效应. 对原子、小分子和无机分子集团(cluster)的结合能计算，对某些轨道作必要的相对论修正后，理论值能与实验值很好符合. 进一步的校正涉及电子的关联能. 计算气态分子的轨道电子结合能以考察化学位移，可作类似的计算. 化学位移由近邻原子引起，主要来自原子间的弛豫效应，相对论校正和关联校正没有实质性贡献.

对固体情况，结合能涉及更复杂的多体效应. 多体效应使初态以不同的通道进入相应的终态，随过程的不同而有各种名称，例如弛豫效应(屏蔽效应)、多重劈裂、摔激(shake-up)和摔离(shake-off)，以及局域(分子)振动激发等(在 4.3.2 小节中将进一步讨论).

纯元素固态原子的芯能级结合能($\leqslant 10^3$ eV)比之自由原子的要低 5～10 eV. 惰性气体注入贵金属，其芯能级的结合能也可降低 2～4 eV. 吸附物的分子(价电子)轨道在 UPS 中测到的位移也有 1～3 eV. 这并不是这些轨道与衬底原子成键所引起，而是由衬底原子提供的外部屏蔽效应所形成. 一般而言，近邻原子愈多，对终态空穴的屏蔽效应愈强，测得的结合能降低愈多.

弛豫能可分为原子内和原子外二个校正项. 后者是化学位移的主要来源.

光电子发射除能量外，另一个重要问题是发射强度，即初态至终态的跃迁几率. 固体中原子的波函数相对于自由原子其变化不大，当光电子的动能足够大(约 10～20 eV)，固体对光电子发射的影响较小时，光电子发射的跃迁几率可用自由原子的单电子近似描写:

$$P_{\mathrm{if}}=\frac{4\pi^2\hbar e^2 I}{cm^2\omega^2}\rho(E_{\mathrm{f}})\left|\hat{\boldsymbol{n}}\cdot\langle \mathrm{f}|\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{\eta}\cdot\boldsymbol{r}}\nabla|\mathrm{i}\rangle\right|^2, \tag{4.3.2}$$

其中P是从初态$|\mathrm{i}\rangle$到终态$|\mathrm{f}\rangle$的跃迁几率，$I=\dfrac{\omega^2}{2\pi c}A^2$ 是入射光子的平面波强度，A 是光波的矢势，ω 是它的频率，$\hat{\boldsymbol{n}}$ 是 $\boldsymbol{A}$ 的偏振方向. $\rho(E_{\mathrm{f}})$ 是 $|\mathrm{f}\rangle$ 在单位能量间隔中的状态数，∇ 是动量算符，其它符号有通常的意义. 改成光电离截面 $\sigma\left(=\dfrac{P}{I/\hbar\omega}\right)$，即为

$$\sigma=\frac{4\pi^2\hbar^2 e^2}{cm^2\omega}\rho(E_{\mathrm{f}})\left|\hat{\boldsymbol{n}}\cdot\langle \mathrm{f}|\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{\eta}\cdot\boldsymbol{r}}\nabla|\mathrm{i}\rangle\right|^2, \tag{4.3.3}$$

上式已作偶极近似(略去哈密顿中$|\boldsymbol{A}|^2$项). 由于光子动量$|\boldsymbol{\eta}|\ll|\boldsymbol{k}|$，$\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{\eta}\cdot\boldsymbol{r}}$ 的展开式只取第一项，跃迁矩阵元简化为 $M_{\mathrm{if}}=\hat{\boldsymbol{n}}\cdot\langle \mathrm{f}|\nabla|\mathrm{i}\rangle$. $|\mathrm{f}\rangle$ 的动能较大时，按平面波处理$|\mathrm{f}\rangle=\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{k}_{\mathrm{f}}\cdot\boldsymbol{r}}$，则 $M_{\mathrm{if}}=\hat{\boldsymbol{n}}\cdot\boldsymbol{k}_{\mathrm{f}}|\mathrm{i}(\boldsymbol{k})\rangle$，其中$|\mathrm{i}(\boldsymbol{k})\rangle$是 $|\mathrm{i}\rangle$ 的傅里叶变换. 由此得出光电子发射的角分布 $M_{\mathrm{if}}\propto|\mathrm{i}(\boldsymbol{k})\rangle k_{\mathrm{f}}\cos\theta$，其中 θ 是入射光偏振方向 $\hat{\boldsymbol{n}}$ 与出射电子 $\boldsymbol{k}_{\mathrm{f}}$ 方向之间的夹角. 实验中即为分析器入射缝与样品所成的方向与入射光偏振方向的夹角. 改变接收的方位角，可考察初态电子云的空间分布.

UPS 测定价带谱时，虽可忽略固体表面势对光电子发射强度的作用，但应考虑初态在终态密度的贡献. 实验获得的价带谱是包含空态密度的能量分布曲线，它具有下述含义:

$$I(E,\hbar\omega)\propto\sum_{\mathrm{i,f}}\int\mathrm{d}^3\boldsymbol{k}\,|\langle \mathrm{f}|\nabla|\mathrm{i}\rangle|^2\cdot\delta(E_{\mathrm{f}}(\boldsymbol{k})-E_{\mathrm{i}}(\boldsymbol{k})-\hbar\omega)\cdot$$

$$\delta(E_{\mathrm{f}}(\boldsymbol{k})-E), \tag{4.3.4}$$

积分只在 $E_{\mathrm{i}}(\boldsymbol{k})$ 为占有态中进行. 跃迁矩阵元作常数近似时，$I(E,\hbar\omega)\propto\sum\limits_{\mathrm{i,f}}\int\mathrm{d}^3\boldsymbol{k}\,\delta[E_{\mathrm{f}}(\boldsymbol{k})-E_{\mathrm{i}}(\boldsymbol{k})-\hbar\omega]\cdot\delta[E_{\mathrm{f}}(\boldsymbol{k})-E]$，第一个 δ 表示满足能量守恒的 $\boldsymbol{k}$ 空间积分，第二个 δ 表示能量分析器的通过能量处于 E 值，上式称为光电子动能为 E 时的联合态密度(JDOS)，它是 k 空间里，$E_{\mathrm{f}}=E$ 和 $E_{\mathrm{i}}=E-\hbar\omega$ 二个等能面交线上的积分. 由此可见实验测到的 UPS 谱与真正的价带态密度存

在原则差别.

光电子能谱在低动能区域出现很强的二次电子本底，表明光电子在逸出表面以前经历多种非弹性散射过程. 光电子发射的这种体效应往往用三步模型作定性描述. 第一步是原子中轨道电子受光子微扰跃迁到激发态，处于高激发态的电子如有足够动能即脱离原子而成为自由的光电子. 第二步是具有一定动能的自由电子向表面输运. 由于光子在固体内的平均自由程很长(1keV 光子在 10^3nm 以上)，在近表面的体内形成近于均匀分布的光电子浓度，这些低能电子与衬底原子有可观的非弹性散射截面，形成二次电子本底. 第三步，到达表面处的光电子，跨越表面时还须克服固体的表面势垒(功函数)，逸出表面的光电子的几率与光电子动能和动量(方向)有关. 较仔细的描述应该是多重散射一类的模型，可得出较为定量的结果.

4.3.2 定性分析

XPS 谱形往往有复杂的结构，它可分为主峰和伴峰二部分. 主峰通常属于体系在基态时的谱峰，其能量较稳定，强度亦较大，便于进行元素鉴定. 各元素不同轨道电子的结合能有表可查，也可查对各元素主要特征峰(强发射线)标准谱图. 如发现所有谱峰的结合能存在同一数量的能量位移，此时应考虑分析器功函数的改变，或者样品的荷电效应. 后者引起的位移量与 X 射线的功率有关. 如 X 射线枪(特别是它的 Al 窗)与样品相距很近，Al 窗发射的光电子足以中和试样中的空穴，此时荷电效应大为减弱，对多数半导体不必担心荷电效应.

伴峰在 XPS 中是值得研究的内容. 如果所测主峰的 FWHM 较大或线形对称性较差，表明主峰可能由多个峰合成，应该用谱峰分离技术将各个峰解叠. 以高分辨率作窄能量范围扫描所记录的谱不难区分体相与表面相各自的谱峰，这也是一种化学位移. 从二者的结合能和强度的差别可考察表面与体内的原子结构和电子结构的某些差别.

化学位移的典型事例是三氟醋酸乙酯的C(1s)谱，四个处于不同配位的C原子，发射 1s 光电子的结合能有明显差别(见图 4.3.2). 固态时，亚表面各层发射的光电子因有较高计数而成为主峰，表面层发射形成伴峰，后者常处于结合能的高能端. 此外，谱峰的 FWHM 亦不同，后者往往较宽.

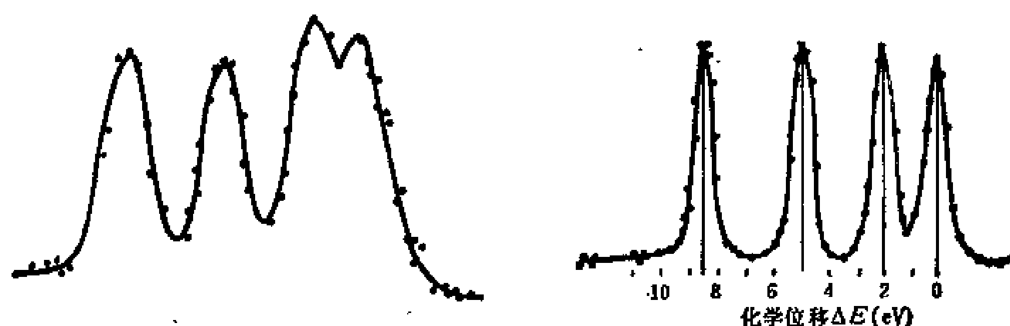


图 4.3.2 三氟醋酸乙酯的 C(1s) 谱. 右图的 X 射线源加光学单色器

固体表面吸附或体内吸收的原子或分子同样形成化学位移. 位移量与吸附物和衬底原子的

键合状况有关．通常对电负性较大的吸附物，衬底原子出现较多的电荷转移，从而减小屏蔽效应，使衬底原子的结合能相应增加．由于固体中电子的去局域性质，往往使化学位移量减小．化学位移量与化学中的化合物价态没有简单的关系．典型事例见图 4.3.3.

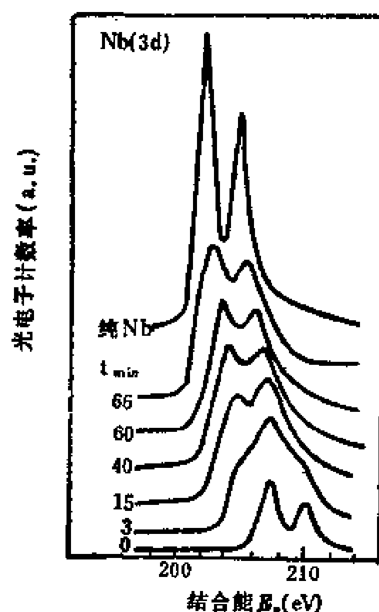


图 4.3.3　Nb 上 Nb_2O_5 层厚30nm，Nb($3d_{5/2,3/2}$)谱在不同溅射时间的能量位移．连线位移表明溅射(Ar^+，3keV)引起结构的复杂变化，t(min)是溅射时间

化学位移不仅引起结合能位移，还会招致伴峰的巨大变化．用 XPS 研究Cu 的不同氧化过程，表明 Cu_2O 和 CuO 的 Cu(2p) 伴峰有很大差别．形成原因存在多种说法．对 $CuCl_2$ 和 CuCl 亦有类似情况．Ni的化合物亦早已发现其伴峰随化学环境有巨大变化．伴峰的存在对组成的指纹鉴定毫无影响，但对定量分析带来困难．而伴峰用于表面研究尚待开发．

XPS谱结构的复杂性还在于多体效应的存在，它们形成为数众多的物理效应．最熟悉的多体效应是多重劈裂．对开壳层原子，光电发射的终态可形成不同的电子组态，使体系具有不同的能量．由于多重劈裂是单个原子内的多体效应，形成各峰的能量值和谱线强度有较简单的规律．当然，由价电子发射形成的多重劈裂，结果要复杂得多．

多体效应除了在 4.3.1 节中讨论的原子内部和外部的屏蔽弛豫之外，还存在各种激发的终态，此时光电子结合能与基态主峰结合能不同，通常在主峰的高(结合)能端以伴峰形式出现(激发的终态使光电子动能减小)．光子微扰可导致二个电子甚至三个电子的跃迁．估计这些过程可占总跃迁几率的 30%．当然，三电子跃迁的几率比二电子的小一个数量级．终态可形成二种激发态，一是空穴外的轨道电子激发到较高的束缚态，从伴峰与主峰的能量差可确定激发态能级．另一是外层轨道电子激发到非束缚态，伴峰形成连续谱，出现在主峰的远端．束缚态激发习惯上称作摔激．这种动力学响应看作芯态空穴与电子气之间的弛豫效应时，称为“内部的”等离子体激元的激发．非束缚态(电离)激发称摔离．除了原始空穴不变的二空穴终态，还可发生俄歇效应的摔离．这些激发的跃迁几率通常用单极跃迁处理，其自旋与角动量保持不变．由于这类过程的形成时间与光电发射的相近，因此对主峰本身的结合能也有一定影响．

除了本原子或近邻原子间较局域的动力学过程引起能量弛豫外，发射的光电子在固体内还可经历原子外的各种动力学过程，激发各种集合模．光电子主峰由于能量损失在结合能高能端出现一系列伴峰(能量损失峰)．典型的例子是 Al(2s)的等离子体激元谱(见图 4.3.4)．每一伴峰可分解成体内的和表面的二部分等离子体激元．关于电子能量损失的这类机理可参阅文献[17]．

总之，多体效应使光电子能谱的结构复杂化，出现各种伴峰，丰富了人们对光电子发射动力

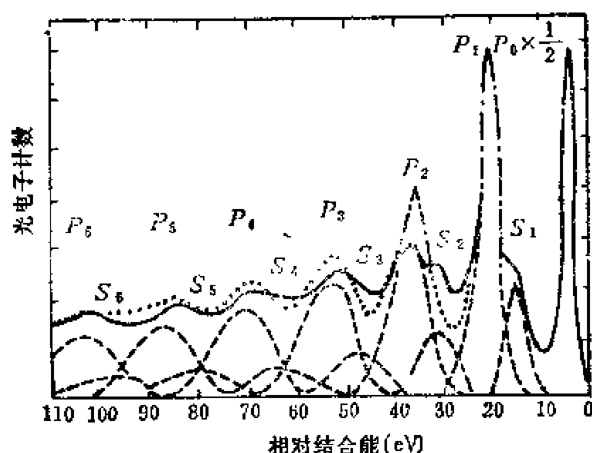


图 4.3.4 Al(2s)的等离子体激元谱. 实线是测量的结果,虚线表示体的等离子体激元 Pi 和表面的等离子体激元 S_i,圆点是二者的合成曲线

学过程的认识.

XPS 测定价带谱时,因 X 射线的强度低,其能量亦远离共振激发,测到的价带谱计数较低.此外,受 X 射线的 FWHM 限制,谱的能量分辨率亦较差.所得价带谱的质量不如 VPS 好.但 XPS 的光电子动能很大,可以为终态的态密度几乎不变,因此测得的谱与初态态密度十分相似.

真空紫外光(VuV)测定价带谱时,光电子计数与能量的关系称为能量分布曲线(EDC),它与联合态密度的谱形比较接近,但在高(结合)能端存在很强的二次电子本底.由于 VUV 源的强度高,单色性好,EDC 能极灵敏地反映表面电子结构的变化.UPS 作吸附研究时,EDC 谱峰的鉴别可参考气态分子轨道的能级.EDC 的差谱(difference spectrum)可将原子结构引起的电子结构变化显示得更清楚,是一种有效的数据处理方法.

UPS 的极化光子能量可调节时,固定分析器的分析能量,测得的谱称为恒定终态谱(CFS),最接近于真实的初态态密度,对出射光电子作角分辨测量,从 CFS 谱中各峰(有时只显示肩)的能量值和角度值,可算出光电子的动量,由此获得能带的色散关系($E(\boldsymbol{k})$).在特殊条件下,不用角分辨测量,也可获得 $E(\boldsymbol{k})$ 关系.例如层状结构化合物,由于层间电子互作用很小,$E(k_\perp)$ 几乎不变,此时测得的 $E(\boldsymbol{k})\approx E(k_\parallel)$.此外,一般样品的光电子作法向接收时,$k_\parallel=0$,从 $E(\boldsymbol{k})$ 得出的是价电子在 $\boldsymbol{k}$ 空间某一方向(晶面法向)的色散关系.对 Cu 和 Ni 单晶的这种实验已取得满意的结果.

4.3.3 定量分析

对不同化学位移的各谱峰进行定量分析可了解化学反应的动力学细节.例如复盖度随暴露量变化的吸附动力学等.

XPS 定量分析的精度可满足一般要求.通常情况下误差小于 20%,准确度高达 2% 的情况亦存在.对一些离子化合物,由于缺乏合适的参量,定量结果出现较大偏差.

设同一种原子的第 i 个品种的芯能级结合能是 E_i,定量计算由下式表示:

$$I_i = F n_i \sigma(E_i, \hbar\omega) \lambda(E_k) G(E_k), \tag{4.3.5}$$

其中 I_i 是光电子发射强度，即谱峰面积中各能量通道上光电子计数的积分值(通常由计算机完成;人工计算时,如线形相对稳定,可用峰高与半峰宽度的乘积作峰面积);F 是 X 射线源的光子通量;n_i 是品种为 i 的原子浓度;$\sigma(E_i, \hbar\omega)$是能量为 $\hbar\omega$ 的 X 射线激发 E_i 芯电子的电离截面;$\lambda(E_k)$是光电子的非弹性散射的平均自由程;G 是仪器因子,与多种因素有关，包括 X 射线入射角,光电子出射角,分析器透射率等,前二个因子与跃迁矩阵元的角分布有关,而分析器只收集有限立体角中的光电子,第三个因子与分析器的类型有关,用电子通道(倍增)管时，灵敏度随电子能量的变化不明显,分析器用恒定通过能量(CAE)模式工作时,分析器本身的透射率与电子能量无关,当然阻档栅或减速场透镜的透射率还是与电子能量有关. 此外,将光电子从试样表面收集到分析器的传递透镜(往往与减速场透镜组合)有一定色散. 这一因子可用标准样品不同能级的光电子来确定.

常规定量分析引用的$\sigma(E_i, \hbar\omega)$是Scofield对不同元素不同能级所作的相对截面计算值[18]. 这种计算是采用恒定交换势、非相对论波函数、"突发"近似(冻结轨道)和不考虑多体效应后取得的结果，对多数情况用这种截面可获得满意的结果(误差小于 20%). 测定同种原子不同品种的相对浓度可达到很高的精确度. 测定不同元素的相对浓度,式(4.3.5)中各因子不能消去而积累误差,加上伴峰差别引起 I_i 计数的不准确,所得结果会有较大出入.

由于 X 射线的通量F不易作绝对标定，而F值随 X 射线枪的使用过程而变化(阳极灯丝老化,阳极与/或窗的沾污等),通常只作相对浓度的测定. i 与 j 二种原子的相对浓度简化成

$$\frac{n_i}{n_j} = \frac{I_i \sigma(E_j, \hbar\omega) \lambda(E_{kj}) G(E_{kj})}{I_j \sigma(E_i, \hbar\omega) \lambda(E_{ki}) G(E_{ki})}. \tag{4.3.6}$$

如果 i 与 j 是同一原子的不同品种，上式进一步简化成$\frac{n_i}{n_j}=\frac{I_i}{I_j}$. 精确度完全由峰面积计算决定. 上述计算暗含一些假定:① 常用的 AlK_α 和 MgK_α 是 X 射线有约 10^3nm 的平均自由程,认为F在分析的表面区域是均匀分布的;② 所分析的原子在分析区域也是均匀分布的;③ 不考虑光电子的各向异性发射;④ λ 是能量的普适函数.

二种组份非均匀分布的极端情况是表面上存在复盖层 (overlayers). 定量分析时复盖层的厚度 d 是重要参量.

设体内均匀发射的光电子面密度为 N_0,在深度 x 处,厚为 dx 层内发射的光电子能够到达表面的(单位面积内的)数目为

$$dN = N_0 \exp(-x/\lambda) dx, \tag{4.3.7}$$

$1/\lambda$ 是有效衰减常数，包括非弹性散射引起的衰减和弹性散射引起的衰减. 如果 N_0 均匀分布,而且 $x \gg \lambda$,从式(4.3.7)积分可得

$$N = N_0 \lambda, \tag{4.3.8}$$

其中N是光电子的面发射强度. 严格地说，半无限固体材料方可符合这一定义. 但λ值较小而

层厚 d 足够大时，式(4.3.8)仍然有效．如果层厚 $d\approx\lambda$，需作如下处理．

设衬底材料 1 和复盖层 2（可以是淀积薄膜、衬底氧化层等）．后者的厚度是 d．它们的体浓度各为 n_1 和 n_2，平均自由程各为 λ_1 和 λ_2．表面发射的光电子强度各为 N_1 和 N_2，二者存在下述关系：

$$\frac{N_1}{N_2}=\frac{n_1\lambda_1\sigma_1G_1}{n_2\lambda_2\sigma_2G_2}\cdot\frac{\exp\left(-\frac{d}{\lambda_2}\right)}{1-\exp\left(-\frac{d}{\lambda_2}\right)}. \tag{4.3.9}$$

对氧化层，因子 $\frac{\sigma_1G_1}{\sigma_2G_2}=1$；满足化学组成比时，$\frac{n_1}{n_2}$ 就可确定，存在化学位移时，N_1 和 N_2 可从解叠的谱峰面积分别得出，此时可用已知的 λ_2 确定氧化层厚度 d，其精确度决定于所用 λ_2 的精确度．当 $d<\lambda_2$ 时，上式仍相当有效，从而可用于亚单层的测定．由于 d 值与光电子发射的角度有关，如果光电子接收方向与表面法向成 θ 角，其经历的等效厚度 $d=\frac{d_0}{\cos\theta}$．改变 θ 角作测定，可得出式(4.3.9)中的各有关参量．

4.3.4 实验装置

光电子能谱仪的主要组成部分是光子源、能量分析器和探测器、试样操作台和温度控制装置、超高真空分析室和预处理室以及清洁用的离子枪．

常见的 X 射线源具有 Al 和 Mg 的双阳极，其特征 $K_{\alpha_{1,2}}$ 线的能量分别为 1486.6 和 1253.6 eV，谱线的 FWHM 分别为 0.9 和 0.7eV．如采用单色器，线宽可减到 0.2eV 以下．最高电功率可分别达到 1000W 和 600W(阳极水冷系统要求有严格的流量)．除不能分辨的 K_{α_1} 和 K_{α_2} 外，还有 K_{α_3} 和 K_{α_4} 等 X 射线存在，它们与 $K_{\alpha_{1,2}}$ 有恒定的能量差和强度比，导致在结合能的低能端出现小谱峰，它们不难识别，用计算机很容易排除干扰．X 射线发射的光子通量与阳极电流(0～60mA)有很好的线性关系．加速电压通常取 K 能级结合能的 5～10 倍(在 0～15kV 范围内可调)．在 8～15kV 范围内，光子通量与电压有近乎线性的关系．根据实验数据算出这些关系，在定量分析中可作光子通量换算之用．

X 射线枪与分析室之间用一极薄的高纯 Al 箔隔开，其作用是：① 阻挡从阳极发射的大量二次电子进入分析室；② 减弱轫致辐射对试样的照射；③ 阻止分析室中气体直接进入 X 射线枪．X 射线枪与分析室之间要有直接管道连通，以免压强差过高时导致 Al 箔的破裂．Al 箔沾污或有小裂孔应予更换．

电子能量分析器多数采用静电型半球分析器(HSA)．它由半径为 R_1 和 R_2 的二个半球构成．可通过的电子能量与 R_1,R_2 以及加于其间的电位有关．其分辨率 $\frac{\Delta E}{E}\approx\frac{s}{R_1+R_2}+\alpha^2$，其中 s 是入射缝宽度，α 是相对于中心轨迹的径向光电子发射角．分析器有二种工作模式，一是恒定阻挡比(Constant retard ratio 或 CRR)，即带通能量与二半球电位之比成一常数，它随扫描电位增加，对高能量电子作出分析；另一是恒定分析器能量(Constant analyser energy 或 CAE)，不

同能量的电子进入分析器之前由减速场透镜按比例将电子能量减速到恒定值．分析器在整个扫描能量范围内保持恒定的半球电位．由上可见，CRR 的分辨能量 ΔE 与分析器的通过能量同步增加，所以在低结合能端分辨率很差．CAE 的 ΔE 始终保持不变，其大小只与半球电位差有关．CRR 的分析灵敏度（分析器透射率）与能量成正比，因为 ΔE 随之增加，所以在低结合能端有较高灵敏度．CAE 在低动能时，灵敏度维持恒定值，然后逐渐下降．当然半球电位差（即通过能量）增加时，灵敏度随之增加．XPS 常用 CAE 模式，而 AES 由于俄歇谱本身较宽，仪器分辨率相对要求不高，用 CRR 模式可增加分析灵敏度．

电子探测器常用通道管（电子通道倍增器），其优点是增益高（10^8 以上），噪声低，体积小，不足之处是负载动态范围较窄．当计数率过高时，在通道管尾端形成过多的空间电荷，从而阻塞二次电子的发射，结果出现增益的饱和．降低工作电压以减轻饱和效应亦不可取．工作电压应定在增益曲线的坪附近，以免工作电压的扰动引起脉冲计算的很大变化．此外，过高的计数导致通道管过早老化，此时坪电压逐渐升高，直到一个稳定值．为此需经常检查坪曲线．由于采用幅度甄别器，对工作电压的设定有较高要求．

4.3.5 实验方法

为了获得高质量的芯电子能谱，首先应把仪器调整到最佳工作状态．X 射线源的阳极选用 Al 还是 Mg，无实质性差别，因为二者的能量和 FWHM 都很接近．只是在高功率运行时，只能选用 AlK_α 源．

使用过程中，X 射线的通量逐渐减弱，除了灯丝发射电子下降外，还因阳极沾污（剩气引起的碳沾污）而下降．阳极靶面上有少量沾污时可在微量氧环境下运行（自然加热），使碳形成氧化物而脱附，从而提高发射通量．沾污严重时，用利刃轻轻刮去污斑，可整旧如新．

阳极冷却不善或长时间大功率运行，将使阳极材料热发，导致二种阳极材料的交混，例如启用 Al 阳极时，存在一定强度的 MgK_α 发射，出现强度有一定比值的二组平行谱峰．这种情况不难识别，由 MgK_α 引起的"鬼"峰出现在正峰高能端相距 233eV 处，反之，Mg 阳极的多次刮除使阳极的衬底 Cu 发射 L_α 的 X 射线发射，同样形成"鬼"线．对 MgK_α 测定的谱．"鬼"线在 323.9 eV 处．用 AlK_α 时"鬼"线相距较远可不予理会．对到达试样的 X 射线通量的简便检查方法是测量试样的靶电流．从它的相对变化可了解 X 射线枪的工作状态．

UPS 光源通常是结构简单的惰性气体辉光放电灯．为了建立灯与分析室之间的压强差，用一根小直径的长管子将真空紫外光导向试样表面．由于落在表面上的光斑直径较小，需从计数率计读出的极大值来判定光照的准直（此时光照点与分析器收集透镜的物点重合）．

更换气体可提供各种能量的 VUV．对 He，有原子共振线 HeI (21.2eV) 和离子共振线HeII (40.8eV) 的发射．调节灯内 He 气压强可改变二者的强度比．尽可能低的压强使 HeII 成为主要成分，但维持持续放电的条件十分苛刻．从放电的颜色可判断二者的强弱，较高压强时显示的桔黄色表示 HeI 为主，低压强时的青紫色表示 HeII 很强．He 气的纯化（通过LN_2 冷却的分子筛）很重要．

分析器的能量分辨率与通过能量(加在二半球上的电位差)有关,但不是简单的线性关系.应由实验事先测定通能对能量分辨率与灵敏度的关系,这是谱仪的主要指标.

能量标定也是一项基础工作.通常选用 Au(4f)-83.8eV 和 Cu($2p_{3/2}$)-932.4eV(或其它谱峰)作为标准.利用二条谱线作规定可作能量的绝对定标(校正分析器的功函数)和检验能量尺度的线性程度.如只用一个 Au 作标准,则由 Au(4f)和它的费米能级(E_F)来标定.

数据获得通常由计算机执行,这样既可提高谱仪的使用效率,又便于数据的处理.能谱的快速扫描和多次累加可取得更好的信噪比,或者在更短时间内到达一定的信噪比值.对精致的样品或活性强的试样应在尽可能短的时间内完成测量.用 C(1s)检测剩余气体对样品的沾污,由于 XPS 的检测灵敏度不高,虽然加大通能,往往不能测出少量沾污.

对 XPS 的数据处理极其重要.许多有用的信息只有在数据处理后才能显露出来.这类处理可由计算机作规范操作:包括谱峰的光滑化,扣除本底及谱峰解叠.用最小二乘法对计数作平滑处理,记录的能量通道间隔很大时,平滑点数只能取得很少,以免峰形有大的畸变,失去峰形的细结构.

本底扣除有多种方式,当多体效应使线形复杂化时,选用线性本底扣除或非弹性本底扣除的差别就不重要.关键是对谱线截取适当的能量范围并判断二端点的扣除量.本底扣除对进一步的数据处理有很大影响,但取得经验后不会引人过多的人为因素.

谱峰分离是数据处理的中心环节,用计算机的标准程序作处理时,人为因素很少.通常先确定谱峰的线形类型,再设定待分离谱峰的数目,然后对每一分离峰的参量(峰值能量,峰高和 FWHM)给定初试值,由此得出分离峰的合成谱,用肉眼观察它与测量谱的符合情况,并从计算机给出的二个峰之间的标准偏差值,修正分离峰参量.这种逐次逼近过程也可由计算机来完成,此时标准偏差的极小值是停止进一步修正的唯一判据.最后定出各峰的三个参量和各自的面积.

当分析的原子序数不太高而谱线的自然宽度较小时,谱仪(包括源的)传递函数对测得的谱线宽度起主要作用,所以用高斯分布作为拟合线形是适宜的.合成谱在二翼往往低于实验曲线,这是多体效应引起的.标准偏差达到极小不是最佳拟合的唯一准绳.设定分解峰的个数愈多,标准偏差就愈小.此外由于多体效应使线形复杂化,肉眼判别最佳拟合就更可靠.事先对分离峰的 FWHM 作恰当的估计并由此设定峰的个数是重要的一步.峰的数目一旦肯定,对其它参量可解除任何人为的限定.由此得出的不同样品中相同品种的分离峰的峰位能量值和 FWHM 应高度一致.

XPS 对原子所处环境十分敏感,因此要求样品能精致地保持原有状态.用 Ar^+ 刻蚀清洁表面或作深度分析往往严重破坏原有结构,造成 XPS 谱的巨大变化,见图 4.3.3.在吸附实验中,为了避免任何额外的效应,应关去 X 射线枪,尽量减小光诱导脱附或吸附.并需及早关去电离规,以免吸附气体分子的分解或电离,后者会使吸附过程完全改观.

§4.4 二次离子质谱

二次离子质谱(SIMS)借助入射粒子的动能将表面原子或分子溅射入真空，由质谱计测定发射的二次离子质量，从而确定表面的组成. SIMS是表面分析的典型手段之一，与其它方法比较，有如下特点：① 分析灵敏度高，可检测 PPM 的含量，如果采用初级离子束流很大的动态 SIMS，检测灵敏度更可高达 PPb 量级，但灵敏度随元素而不同，其差别可达三个数量级以上；② 指纹鉴定性能好，可分析氢及大分子量的离子，若用高分辨率质谱仪不仅能分析同位素，还可区分质量数差别极微的分子离子，只须简单的技术，就可直接测定生物大分子中氨基酸的排列顺序；③ 分析的表面性好，尽管 keV 能量的初级离子进入样品较深，但发射的二次离子来自最表面的几层原子；④ 束斑直径可达 1 μm，并易于获得表面组成的三维分布.

SIMS 用作表面分析时，主要缺点是初级离子引起表面状态过多的改变：① 二次离子发射本身就表明表面结构的变化，即使采用初级离子束流强度很弱的静态SIMS，亦使晶面无序化；② 绝大部分初级离子注入样品内部；③ 初级离子不仅会使吸附物脱附，由于类似的作用机理可促进剩余气体的吸附(增加沾污的程度，例如 Si，Al 上的 C，O 沾污)；④ 初级离子使表面处和表面以下的原子相混，从而改变原有成分的深度分布. 此外，由于初级和二次离子形成的电场会加剧扩散过程，引起表面偏析.

初级离子轰击产生的二次离子往往只是原有样品的一些碎片，这些碎片（原子或分子离子）可以重新结合而出现一些原有样品并不存在的组成. SIMS虽然存在上述问题，但由于灵敏度高和表面性好，它在表面成分分析中仍占突出地位.

4.4.1 二次离子发射

SIMS 的工作原理基于离子溅射. 一定动能(10^2～10^4eV) 的离子与固体表面原子作二体碰撞，近表面原子接受入射粒子赋予的动量而发生位移，当获得的能量大于结合能时，成为反弹粒子. 具有足够动能的反弹粒子与其它(静止或反弹的)原子作进一步碰撞而形成级联过程. 近表面反弹粒子的动能在表面法向的分量大于表面势垒时，即可逸出固体表面而进入真空. 溅射过程由溅射产额 Y 描述：

$$Y=\frac{\text{出射的二次粒子数目}}{\text{入射粒子数目}}, \tag{4.4.1}$$

式中出射粒子数是特定原子的各种荷电状态(包括中性的)粒子数的总和，其中中性粒子占绝大多数，离子只占百分之几. 对不同情况，$10^{-5}\leqslant Y\leqslant 10^3$，$Y$ 的典型值是 1～5，它与入射粒子的能量、动量、样品的结晶学特征和结合能等有关. 出射粒子有很宽的动能分布，还可处于不同的激发态或荷电状态 q，它有各向异性的空间分布(角分布 Ω). Y 由微分产额描述时，SIMS 测量的是荷电状态为 q 的粒子在一定能量范围 ΔE 和一定的接收立体角 $\Delta\Omega$ 内的溅射产额：

$$\frac{\partial^2 Y}{\partial E\partial\Omega}\Delta E\Delta\Omega. \tag{4.4.2}$$

入射粒子的能量足以使反弹粒子处于激发态，其中一部分处于电离态．离子直接发射至真空而成为二次离子的几率极小，因为在固体内离子复合成中性原子以前的存活时间远短于它们输运到表面所需的时间．发射到真空中的二次离子只能是中性原子在表面附近电离的结果．由此可见，二次离子的发射机理可分成溅射和电离二个相对独立的过程．了解电离过程对SIMS的定量分析有重要意义．目前主要存在二种模型，一是原子碰撞引起的电子激发，发射原子中处于激发态的电子与电离轨道电子相互作用形成自电离[19]．另一是发射原子中的电子与固体价电子之间的隧道共振形成的电离[20]，后者虽有某种实验证明，但对碱金属以外的二次离子．目前还不能用这一模型说明．ESD 实验表明近邻原子的激发态对离子发射有不可忽视的作用．总之，发射的二次离子在固体和真空界面的二侧都处于动力学环境中，涉及原子内和原子间的多种微扰，其基本物理过程还没有清晰的模型．较全面的评论文章可见[21]．

4.4.2 SIMS 分析

SIMS 用作表面组成的指纹鉴定时，从质谱峰位的质量数可确定二次离子所属元素或化合物．分析固体表面的元素组成时，所用的标准谱可以是具有同位素相对丰度的元素周期表，或一般的质谱表．识别化合物时，可查阅标准质谱图，例如美国材料测试协会(ASTM)的Index of Mass Spectral Data(1969)或其它质谱数据库[22]，对 8000 个化合物提供 6 个最强峰的数据．

通用的四极质谱计其分辨率较低，同位素给元素鉴定带来困难．但多数试样的同位素具有自然丰度，借助标准丰度比可摆脱这种干扰．

实际获得的谱图比预期的复杂．二次发射中存在多重电离粒子、多原子集团的粒子等，由于质谱计只测定质荷比(M/e)的值，谱峰数目大为增加．这些二次粒子相对于单原子单次电离粒子的强度缺乏恒定的比值．一般识谱只对少数几个特征峰感兴趣，然而许多有用的信息往往与非特征峰有关．

SIMS 定量分析的原理以下述形式表示：

$$I_i = G I_p C_i Y_i \alpha_i, \tag{4.4.3}$$

其中 I_i 是 i 种二次离子流强度；G 是质谱仪的传输效率，与抽取场、分析器透射率等因素有关；I_p 是初级离子流强度；C_i 是 i 种原子的百分浓度．Y_i 是溅射产额；α_i 是电离几率．用式(4.4.3)作定量分析并不容易，因为 Y_i 和 α_i 是多个因子(例如初级和二次离子的质量和能量、基体性质等)的复杂函数．i 种原子所处环境有细微改变时，$Y_i\alpha_i$ 可发生急剧变化，这是 SIMS 分析中有名的基体效应和化学效应．Cr 在 Ni 基体中的 $Y\alpha$ 比之纯 Cr 的大 46 倍，而 Co 则降到 0.4 倍．金属表面在氧沾污情况下，$Y\alpha$ 可增加 2 个数量级左右，对 Ar^+ 可增加 100 倍．Si^+ 在 SiO_2 上的发射比纯 Si 高 200 倍．在某些情况下 Cs 的复盖使负离子发射增加 4 个量级以上．采用 O^-，O_2^+ 或 Cs^+ 作初级离子时，由于它们的注入引起化学效应，同样形成发射的增强，但增强效应低于表面吸附的．由此可见，表面的沾污使 SIMS 的定量分析难以进行．

由于 Y 和 α 缺乏有效的理论计算法，通常以经验方法作 SIMS 定量分析，标准试样法和灵敏度因子法仍是流行的方法．标准试样法用已知浓度的样品测定二次离子的强度比，得出浓度对

强度比的工作曲线,对低浓度杂质，双对数的工作曲线在 2～3 个数量级的动态范围内有很好的直线关系. 灵敏度因子法从已知的 C_i 和测定的 I_i,对不同元素确定相对的 $Y_i\alpha_i$，利用相对灵敏度因子可得到各组成的百分浓度. 由于存在基体效应和化学效应，相对灵敏度因子是一个易变的量. 尽管如此,由灵敏度因子法得出的结果对多数样品其误差不大于 2 倍,对痕量分析这是足够有效的. 计及基体效应的灵敏度因子法可使相对误差低于 20%[23]. 对一些研究得较多的基体材料(例如玻璃和半导体),用工作曲线法已获得 2% 误差的精确度.

4.4.3 实验设备和实验方法

用于表面研究的 SIMS 设备除了表面分析基本设备外，其特定装备是初级离子源和质量分析器. 工作原理见图 4.4.1.

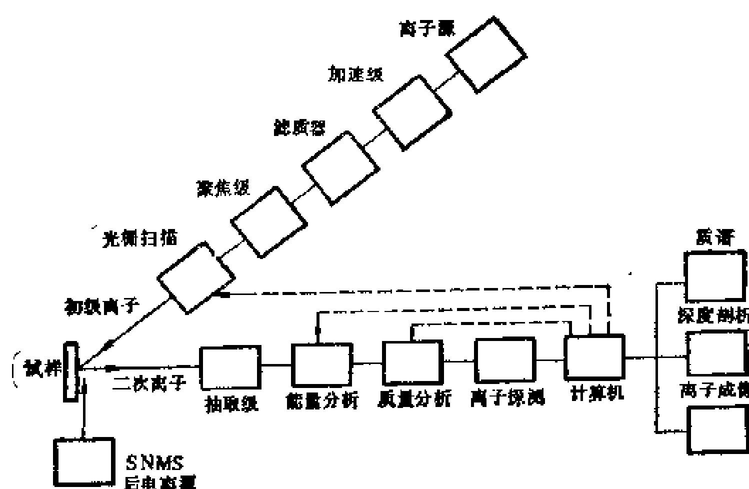


图 4.4.1 SIMS 工作原理图

传统的初级离子源是热电子离化惰性气体的离子枪，离子能量由加速电场控制. 离子束有相应的离子光学系统调节亮度与聚焦，还有一对偏转板使离子束作适度的二维移动. 如果加上 Wien 滤质器纯化初级离子，可免除杂质离子(往往是 H_2O 等引起的各种初级离子)和中性原子造成的严重后果.另一种较常用的离子源是双等离子体管(duoplasmatron)，这种空心阴极离子源可提供活泼气体(例如氧)的初级离子,还具有束流亮度高、能量单色性好的优点，适于分析痕量元素. 目前发展的液态金属离子源是钨针尖上 Cs, Ga, In, Sn 或 Au，略为加热钨丝并以较低电场作离子发射,可获得亮度高、束斑极小的重离子,侧向分辨率可达亚微米量级.

高分辨率的质量分析器是磁分析器.具有一定动能的带电粒子在磁场中因洛仑兹力而偏转,在固定位置的狭缝处可接收到一定质量的粒子. 改变磁场强度可对质量作扫描. 这种分析器的质量色散率与质量数成反比. 高的质量分辨率要求进入分析器的二次离子有好的能量单色性,这可由前级静电分析器进行能量滤波来实现. 在表面研究中,常用的质量分析器是四极质谱计,它避免了泄漏磁场对电子能谱仪中其它设备的干扰,而且结构紧凑,易于安装. 它由 4 根对称安置的圆电极杆构成,二对电极加上同步扫描的直流和高频电场,离子在 4 极电极所包围的空间内

沿中心轴所在的线性行进中，随高频电场作横向振荡运动，只有一定质荷比的离子以稳定的振荡轨迹通过四极杆而进入探测器，其它离子由于不稳定轨迹在经历了一定距离后撞向四极杆．这种分析器所分析的质荷比 M/e 与四极杆上电位成线性关系，而质量分辨率与质量数无关，它只与交直流电压的比值有关．第三种质量分析器是飞行时间谱仪，它近乎全部透射，能测量高次电离的弱讯号，但要求二次离子是脉冲讯号．如在大的加速场下抽取，并作长距离飞行，可获得高的分辨率．另一特点是录谱时间极短，但测量的电子学设备要求较高．

普通的质谱仪只接收一定能量范围和一定立体角内的二次离子．好的 SIMS 设备能测量二次离子的能量谱，不同离子有各自的能量分布，利用能谱容易把相同质量的不同离子作选择性接收，在一定程度上解决干扰问题．定量分析时用能量积分的离子计数可减少误差．离子能量谱还可用来研究离子发射机理．高分辨率能谱需由静电型能量分析器或离子光学阻挡栅来实现．对能谱要求并不很高时（1 eV 分辨率），改变样品的电位从而改变抽取场的大小，就可获得能谱，此法简便可行，但能量标定不严格，而且能谱在低能端的计数被放大．

初级离子在常用能量范围内，二次离子发射有明显的各向异性角分布．试样的角度定位对测量结果的重复性很重要，对粗糙表面应注意遮蔽效应．

SIMS 的静态和动态二种模式有相当不同的功用，然而二者之间没有绝对的界线，原则上以溅射速率区分，当初级离子束流密度约为 10^{-9}A·cm^{-2}，能量在 0.5～3keV 范围内，溅射速率约为 0.3nmh^{-1}，此时二个初级离子撞击表面的平均距离约为 10nm，考虑到个别级联碰撞的平均互作用半径约为 2nm，从而可认为入射离子对表面几乎没有扰动．当然仍可发生一定程度的原子混合效应．对静态 SIMS 的运行，还要求较好的背景真空度，避免剩余气体对样品的化学作用或对质谱的干扰．高纯度（5N）Al(111) 清洁表面在 1×10^{-8}Pa 背景真空度下得出的 SIMS 见图4.4.2．为了使周围剩气的吸附速率小于离子溅射的脱附速率，从而保持表面的清洁，要求背景气体压强 $p(\mathrm{Pa})\ll j(\mathrm{A\cdot cm^{-2}})$，其中 j 为初级离子束流密度，得出此不等式时假定剩气的粘附系数 $s\approx1$ 和溅射产额 $Y\approx1$．由此可见，过分静态的运行亦不可取，只有选择恰当的初级离子束流密度与能量，才能达到既不出现明显的表面损伤，又可避免表面的沾污．

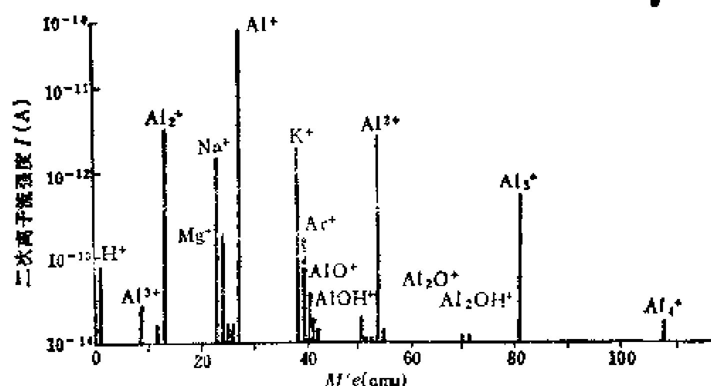


图 4.4.2 用其它表面分析手段得出完全纯的 Al 单晶，在 SIMS 中见到的杂质与沾污，常规清洁方法对上述质谱很少改进

动态 SIMS 都用作表面成分的深度分布剖析，由于初级离子兼作刻蚀源，所以不必考虑择优

溅射效应．但需考虑刻蚀陷口的边缘效应，它会降低深度分析的精确度．为此可将初级离子束作光栅扫描．此外，须滤除初级束的中性(非聚焦)成分，同时还应减小二次离子抽取透镜的象平面孔径．最后，还须采用适当措施以减少陷口边缘对底部的再淀积，采用上述措施后，其测量的动态范围可达 6 个数量级．这对 H 的深度剖面分析很重要，可以不必解决剩气引起的 H 沾污而只需增加溅射速率就可获得大的动态范围．动态 SIMS 可采用 O_2^+，O^-和 Cs^+作初级离子，而不必担心这些活泼元素的不利影响．O_2^+ 与 O^- 对电正性元素有极高的分析灵敏度，而 Cs^+ 对电负性元素(H, C, O, P, S, As, Se, Sb, Te, Au 及卤族元素)有利．对 Si 后者的溅射速率比前者大 2 倍，对 GaAs 大 5 倍．如果束流密度在表面达到饱和时，可使基体效应大大减小．没有专门的氧离子枪时，可在超高真空室中引入 O_2 亦有类似的作用．有关相对灵敏度见图 4.4.3

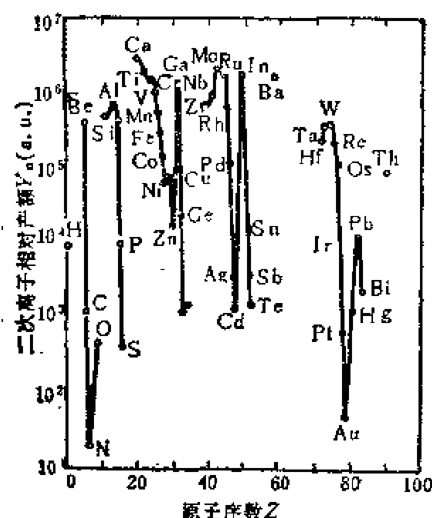


图 4.4.3　二次正离子的相对灵敏度．初级离子 O^-，E_p=13.5keV．● 元素，○ 化合物．用Cs^+(E_p=16.5keV)得出负离子的相对灵敏度大体上与此图相反(但 N, Cd 和 Zn 是例外)

近年来对溅射中性粒子质谱日益重视．其工作原理与 SIMS 基本相同．初级离子溅射出表面的大量中性粒子被激光或电子束在靠近表面处电离．这种后电离过程的 α 值虽大于直接发射二次离子的，但由于接收角等传输问题最终得出的 $G\alpha$ 因子与 SIMS 的相仿，为此还需把直接发射的二次离子引去．中性粒子质谱的有效 α 虽然不大，但它的重要优点是 α 很少受基体效应影响，对一些合金和半导体的分析表明，相对误差可低至 2%[24]．

分析绝缘试样时，同样要考虑荷电效应，通常采用电子中和枪，或初级离子为负离子，或其它增加试样表面电导的方法．或者采用快速原子轰击(FAB)质谱，它不仅使荷电效应减至最小，还由于高速原子(≈8 keV)适用于高的离子抽取场而有利于非挥发有机化合物的分析．

顺便指出，四极质谱计通常带一个小电离室，从而可用作剩余气体分析器，能有效地检验超高真空系统．根据经验，从剩气谱的组成可分析系统真空度不佳的原因．

参考书目

潘承璜，赵良仲编，电子能谱基础，科学出版社，1981.

国内编著的第一本有关电子能谱的书．内容广泛，化学应用事例丰富．可作研究生中文参考书．

H. Ibach ed., *Electron Spectroscopy for Surface Analysis*, Springer, 1977.

本书偏重实验方法介绍，遍及表面研究的主要手段．可作研究生参考书．

L. Fiermans, J. Vennik and W. Dekeyser eds., *Electron and Ion Spectroscopy of Solids*, Plenum, 1978.

本书是NATO高级学院的讲课内容。偏重实验技术及其有关理论．介绍了三种离子谱．

M. A. Van Hove and S. Y. Tong, *Surface Crystallography by LEED*, Springer, 1979.

这是继 J. P. Pendry 的 *Low Energy Electron Diffraction* 之后的 LEED 专著，附有 LEED 谱计算的程序．

G. A. Somorjai, *Chemical in Two Dimensional Surface*, Cornell Univ. Press, 1981.

介绍清洁表面和吸附表面的基本性质，重点是金属单晶表面的吸附性质．将已有研究结果分类列成表，收集数据很全，便于查考．

M. Cardona and L. Ley eds., *Photoemission in Solid*, I and II, Springer, 1978, 1979.

第一卷介绍一般原理，内容简练，可用作研究生参考书．第二卷是应用研究，包括半导体、过渡金属、稀土金属和有机分子晶体的实验结果．

C. R. Brunale and A. D. Baker eds., *Electron Spectroscopy: Theory, Techniques and Applications*, Vol. 1-4, Academic, 1977-1980.

内容包涵电子能谱的多种技术．理论背景阐述较充分．实验应用分述较专门，适于查考．

B. Feuerbacher, B. Fitton, R. F. Willis, eds., *Photoemission: and the electronic properties of Surface*, John Wiley, 1978.

内容分三大部份：光电发射理论；表面电子态理论和实验结果．论述有一定广度和深度，是研究工作的参考书．

参考文献

[1] G. A. Somorjai., *Chemical in Two Dimensional Surfaces*, Cornell Univ. Press 1981.

[2] J. E. Inglesfield, *Rep. Prog. Phys.*, 45 (1982), 223.

[3] M. P. Seah and W. A. Dench, *Surf. and Interface Anal.*, 1 (1979) 2.

[4] C. J. Powell, *Appl. Surf. Sci.* 1 (1978) 143. H. W. Werner, R. P. H. Garten, *Rep. Prog. Phys.*, 47 (1984), 221.

[5] M. Henzler, *Appl. Surf. Sci.*, 11/12 (1982), 450. M. A. Van Hove and S. Y. Tong, *Surface Crystallography by LEED*, Springer, Berlin, 1979.

[6] J. A. Strozier, Jr., D. W. Jepsen and F. Jona, in *Surface Physics of Materials*, Vol. I, J. M. Blakely ed., Academic 1975, p. 1.

[7] R. G. Musket, W. McLean, C. A. Colmenares, D. M. Makowiecki and W. J. Siekhaus, *Appl. Surf. Sci.* 10 (1982) 143.

[8] 蒋平、董树忠、王迅，真空科学与技术，3 (1983), 42

[9] F. P. Larkins, *Appl. Surf. Sci.*, 13 (1982), 4.

[10] D. E. Ramaker, in *Chemistry and Physics of Solid Surfaces* IV, R. Vanselow and R. Howe eds., Springer, Berlin, 1982, p. 19.

[11] H. Tokutaka, K. Nishimori, K. Takashima and T. Ichinkawa, *Surf. Sci.*, 133 (1983), 547.

[12] J. T. Grant, *Appl. Surf. Sci.*, 13 (1982), 35.

[13] H. Winick, in *Synchrotron Radiation Research*; H. Winick; S. Doniach eds., *Plenum*, 1980, p.

11.

[14] D. E. Eastman, F. J. Himpsel and J. A. Knapp, *Phys. Rev. Lett.*, **44** (1980), 95.

[15] S. Y. Tong, C. H. Li. *CRC Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.*, 9 (1981), 209.

[16] T. A. Carlson, *Surf. Interf. Anal.*, **4** (1982), 125.

[17] H. Raether, *Excitation of Plasmons and Interband Transitions by Electrons*, Springer, 1980.

[18] J. H. Scofield, *J. Electron Spectrosc.*, **8** (1976), 129.

[19] Z. Sroubek, K. Zdánsky, and J. Zavadil, *Phys. Rev. Lett.*, **45** (1980), 580.

[20] J. K. Nφrskov and B. I. Lundgvist, *Phys. Rev.*, B 19 (1977), 5661.

[21] G. Blaise and A. Nourtier, *Surf. Sci.*, **90** (1979), 495.

[22] 美国环境保护局和国家卫生研究所, *EPA NIH Mass Spectral Data Base* (1978), *Supplment* 1 (1980).

[23] J. Giber, A. Solyom, L. Bori and J. Gyulai, *Secondary Ion Mass Spectrometry SIMS* III, A. Benninghoven ed., Springer, 1982, p. 269.

[24] H. Oechsner, *Thin Film Analysis*, H. Oechsner ed., Springer, 1984.

第五章　内耗与超声衰减

沈惠敏　朱劲松编　王业宁校

(南京大学物理系)

§5.1　内　　耗

振动的固体由于其内部原因，使振动的机械能被消耗而转变为热能的现象称为内耗．超声衰减就是超声频率范围的内耗．

对内耗的研究有两个方面，一是寻求适合工程应用的有特殊阻尼本领的材料，二是内耗的物理研究．由于内耗对结构敏感，因此常用来研究各种缺陷(点、线、面)以及它们之间的交互作用、相变等．实验中常改变频率、温度、振幅、变温速率、试样组分或加工、热处理条件等来研究各种因素对内耗的影响规律及产生内耗的机制．对完整晶体，由于声子与声子、声子与电子、声子与磁子间的交互作用也可产生内耗，这种内耗常出现于高频范围，由此可以获得有关相变、超导的重要信息．

5.1.1　基本原理

1. 内耗的唯象理论

完全弹性应变对外应力的响应是瞬时的，且有单值线性关系，故应变总是和应力同位相，在振动一周内不会产生内耗．内耗的产生与非弹性应变有关．

非弹性应变的存在，使应变的位相落后于应力的位相．设应力随时间的变化为

$$\sigma=\sigma_0 e^{i\omega t}, \tag{5.1.1}$$

则应变为

$$\varepsilon=\varepsilon_0 e^{i(\omega t-\phi)}, \tag{5.1.2}$$

式中 ω 为振动圆频率，ϕ 是应变落后于应力的位相．应变可以分解为遵从虎克定律的完全弹性应变 ε' 和非弹性应变 ε''，如图 5.1.1 所示．ε'' 亦可分解为与应力 σ 同位相和落后90°的两个分量，即

$$\varepsilon''=(\varepsilon_1''-i\varepsilon_2'')e^{i\omega t} \tag{5.1.3}$$

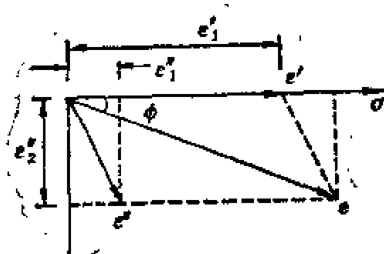


图 5.1.1　应力 σ 与弹性应变 ε'、非弹性应变 ε'' 之间的位相关系．

上述 ε_1' 和 ε_1'' 分别是完全弹性应变 ε' 和非弹性应变 ε'' 中与应力同位相分量的振幅，ε_2'' 是非弹性应变 ε'' 中位相落后于应力 90°的分量的振幅．从图 5.1.1 可以求得

$$\mathrm{tg}\,\phi=\frac{\varepsilon_2''}{\varepsilon_1'+\varepsilon_1''}\approx\varepsilon_2''/\varepsilon_1'. \tag{5.1.4}$$

由式(5.1.1)和式(5.1.2)可求出振动一周的能量损耗

$$\Delta W=\int_0^{2\pi/\omega}(\mathrm{Re}\sigma)(\mathrm{Re}\dot{\varepsilon})\mathrm{d}t=\pi\sigma_0\varepsilon_0\sin\phi, \tag{5.1.5}$$

单位体积的总弹性能为

$$W=\frac{1}{2}\sigma_0\varepsilon_0. \tag{5.1.6}$$

内耗 Q^{-1} 定义为

$$Q^{-1}=\frac{\Delta W}{2\pi W}. \tag{5.1.7}$$

当 ϕ 很小时，由式(5.1.5)，(5.1.6)和(5.1.7)可求得

$$Q^{-1}=\sin\phi\approx\mathrm{tg}\phi\approx\varepsilon_2''/\varepsilon_1'. \tag{5.1.8}$$

由此可见，内耗与非弹性应变的虚部有关.

根据应力、应变的复数表示，可定义复弹性模量

$$\widetilde{M}=\sigma/\varepsilon=\sigma_0/(\varepsilon_1'+\varepsilon_1''-\mathrm{i}\varepsilon_2'')\approx\frac{\sigma_0}{\varepsilon_1'+\varepsilon_1''}(1+\mathrm{itg}\phi)=M(1+\mathrm{itg}\phi), \tag{5.1.9}$$

复模量中实数部分 M 称为动力学模量，也就是实验测得的模量，由于非弹性行为的存在，它小于完全弹性模量(即未弛豫弹性模量) M_u，即 $M=\frac{\sigma_0}{\varepsilon_1'+\varepsilon_1''}<\frac{\sigma_0}{\varepsilon_1'}=M_u$，这称为模量亏损效应，用 $\Delta M/M$ 来量度：

$$\frac{\Delta M}{M}=\frac{M_u-M}{M}=\frac{\varepsilon_1''}{\varepsilon_1'}. \tag{5.1.10}$$

由此可见非弹性应变的实部导致模量亏损.

2. 内耗的量度

从内耗的定义得出 $Q^{-1}\approx\mathrm{tg}\phi\approx\phi$，$\phi$ 是应变落后于应力的位相. 对晶体来说，ϕ 一般是小量，因此直接精确测量 ϕ 是很困难的，但我们可以通过其他物理量的测量来获得 ϕ. 通常使用的方法有两种：共振系统的实验方法(包括强迫振动和自由衰减)和波传播法.

(1) 共振系统的实验方法

一个共振系统常有两个元件：弹性元件和惯性元件. 弹性元件往往就是样品，当惯性元件的质量比样品质量大得多时，问题可以简化为一维运动问题. 如用 x 来描述惯性元件的"位移"(在扭摆中，x 即为惯性元件扭过的角度 θ)，F_s 表示试样所受的"力"(扭摆中，F_s 为作用在试样上的力矩)，则 x 和 F_s 应分别和试样中选定点的应变和应力成正比，$x=C_2\varepsilon, F_s=C_1\sigma$. 由于试样不是完全弹性体而是滞弹性体，因此，弹性模量为复模量，即 $\sigma=\widetilde{M}\varepsilon$，利用式(5.1.9)，

$$F_s=C_1\sigma=C_1\widetilde{M}\varepsilon=C_1M(1+\mathrm{itg}\phi)\varepsilon=k_1(1+\mathrm{itg}\phi)x. \tag{5.1.11}$$

下面分两种情况来讨论.

① 强迫振动

图5.1.2表示具有一个自由度的共振系统的模型，惯性元件是质量为 m 的物体，试样由滞弹性弹簧来表示. 所谓强迫振动就是在惯性元件上加一个周期变化的外力 $F_a=F_0e^{i\omega t}$. 可列出

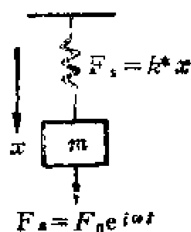


图 5.1.2 具有一个自由度的共振系统的模型. $k^*=k_1(1+i\text{tg}\phi)$

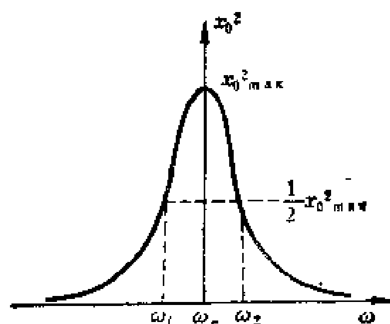


图 5.1.3 强迫振动共振峰的洛仑兹曲线

运动方程:

$$m\ddot{x}=F_0e^{i\omega t}-k_1(1+i\text{tg}\phi)x. \tag{5.1.12}$$

把试探解 $x=x_0e^{i(\omega t-\theta)}$代回式(5.1.12),可求出振幅的平方值为

$$x_0^2=(F_0/m)^2/[(\omega_r^2-\omega^2)^2+\omega_r^4\text{tg}^2\phi] \tag{5.1.13}$$

式中 $\omega_r=(k_1/m)^{1/2}$,为系统的共振频率. 从式(5.1.13)可看出,$\omega=\omega_r$时,振幅 x_0 为极大,系统发生共振,此时,$x_0^2=x_{0\max}^2=(F_0/m)^2/\omega_r^4\text{tg}^2\phi$. ω偏离 ω_r 都使振幅下降,x_0^2-ω 的关系是 Lorentz 型曲线,如图 5.1.3 所示. 从式(5.1.13)可求出使振幅 x_0 为 $x_{0\max}/\sqrt{2}$的两个频率为

$$\omega_1=\omega_r-\frac{1}{2}\omega_r\text{tg}\phi,$$

$$\omega_2=\omega_r+\frac{1}{2}\omega_r\text{tg}\phi. \tag{5.1.14}$$

由此可求出内耗的表达式为

$$Q^{-1}=\text{tg}\phi=\frac{\omega_2-\omega_1}{\omega_r}. \tag{5.1.15}$$

实验上只要测出 ω_r, ω_2 和 ω_1 就可用式(5.1.15)求得内耗.

如果 ω_2 和 ω_1 分别代表使振幅 x_0 下降为最大振幅 $x_{0\max}$ 的一半的两个频率,那么从式(5.1.13)可求得

$$Q^{-1}=\frac{\omega_2-\omega_1}{\sqrt{3}\,\omega_r}. \tag{5.1.16}$$

② 自由衰减

所谓自由衰减,就是当振动激发到一定振幅后,停止激发,让其自由振动,由于内耗的存在,振幅逐渐变小. 从振幅的变化可测出内耗来. 自由衰减的运动方程为

$$m\ddot{x}=-k_1(1+i\text{tg}\phi)x. \tag{5.1.17}$$

令试探解为

$$x=x_0\exp[i\omega_0(1+i\delta/2\pi)t], \tag{5.1.18}$$

代回式(5.1.17),可求得

$$\omega_0^2=(k_1/m)/[1-\delta^2/4\pi^2]\approx k_1/m, \tag{5.1.19.a}$$

$$Q^{-1}=\delta/\pi. \tag{5.1.19.b}$$

从式(5.1.18)看 $t_1=t_0$ 和 $t_2=t_0+T$ 两个时刻,相应的 x_1 和 x_2 的振幅之间关系,这里 $T=2\pi/\omega_0$ 是自由衰减振动的振动周期,把 t_1 和 t_2 分别代回式(5.1.18)可求得

$$\delta=\ln\frac{x_1}{x_2},$$

称为对数减缩量,一般写成

$$\delta=\ln\frac{A_n}{A_{n+1}}, \tag{5.1.20}$$

式中 A_n 是第 n 次振动的振幅, A_{n+1} 是第 $n+1$ 次振动的振幅, 由式(5.1.19.b)可得出内耗表达式为

$$Q^{-1}=\frac{1}{\pi}\ln\frac{A_n}{A_{n+0}}. \tag{5.1.21}$$

如果内耗的大小与振幅无关,则

$$\delta=\frac{1}{n}\ln\frac{A_1}{A_{n+1}},\quad Q^{-1}=\frac{1}{n\pi}\ln\frac{A_1}{A_{n+1}}; \tag{5.1.22}$$

式中 A_1 是选定的第一次振动的振幅,n 是两次振幅测量相隔的振动次数.

(2) 波传播法

共振法中,弹性波在试样中形成驻波,而在波传播法中,弹性波以行波的方式在试样中传播,其波动方程为

$$\rho\ddot{u}=\tilde{M}\left(\frac{\partial^2 u}{\partial x^2}\right). \tag{5.1.23}$$

从式(5.1.23)解得

$$u=u_0e^{-\alpha x}e^{i\omega[t-(x/v)]}. \tag{5.1.24}$$

上述两式中,ρ 是材料密度,u 是位移,$\tilde{M}$ 是复模量,α 是波传播单位长度的振幅对数减缩量也称为衰减系数, v 是弹性波的传播速度称为声速. 从式(5.1.24)知, 波传到 x_1 和 x_2 处的振幅分为别

$$u(x_1)=u_0e^{-\alpha x_1},$$
$$u(x_2)=u_0e^{-\alpha x_2}. \tag{5.1.25}$$

从式(5.1.25)可求出衰减系数

$$\alpha=\frac{1}{x_2-x_1}\ln[u(x_1)/u(x_2)], \tag{5.1.26}$$

这里求出的 α 其单位为奈培/厘米(Np/cm);如 α 用常用对数来表示,则

$$\alpha=\frac{20}{x_2-x_1}\lg[u(x_1)/u(x_2)], \tag{5.1.27}$$

其单位为分贝/厘米(dB/cm). 式中 $u(x_1)$ 和 $u(x_2)$ 为相邻的两个脉冲回波的振幅, $x_2-x_1=2l$, l 是试样长度.

奈培和分贝之间的变换关系为

$$\alpha(\mathrm{dBcm^{-1}}) = 8.68\alpha(\mathrm{Npcm^{-1}}). \tag{5.1.28}$$

α 也可定义为弹性波传播 1μs 时间所引起的振幅对数减缩量，即

$$\alpha(\mathrm{dB/\mu s}) = 8.68 \times 10^{-6} v(\mathrm{cm/s}) \alpha(\mathrm{Np/cm}), \tag{5.1.29}$$

式中 v 为声速，单位是 cm/s.

根据 δ 和 α 的定义，由式(5.1.20)和式(5.1.26)可求得

$$\delta = \lambda\alpha. \tag{5.1.30}$$

由式(5.1.19b)可求得

$$Q^{-1} = \frac{\lambda\alpha}{\pi} = \frac{2v}{\omega}\alpha, \tag{5.1.31}$$

式中 λ 为弹性波的波长，v 为声速，ω 为弹性波的圆频率，α 是弹性波传播单位长度的对数减缩量即衰减系数.

5.1.2 内耗测量的方法

本小节介绍几种常用的内耗测量方法，每种方法的变种太多，这里不可能详细讨论，可查阅有关文献(参阅参考书目中 Nowick 和 Berry 的著作).

1. 扭摆法

这是一种低频的测量方法，该方法是我国著名内耗专家葛庭燧于 1947 年创造[1]，因此文献上常称为葛 (ke)氏摆，测量的频率范围为 0.1～15 Hz. 通常在 2Hz 以下可以目测，而更高频率需借助于自动记录装置. 测量仪器有正扭摆和倒扭摆，其装置示意图分别如图 5.1.4 和图 5.1.5所示.

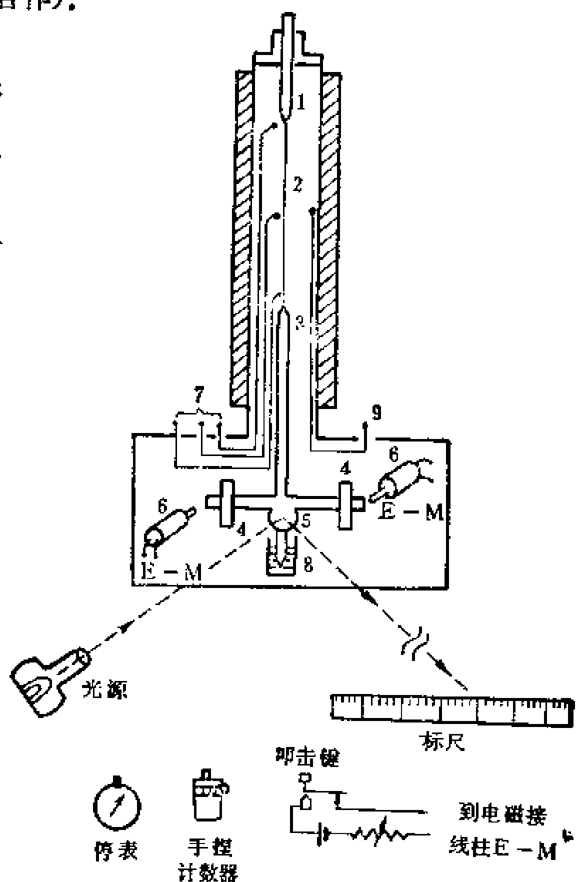


图 5.1.4 正扭摆装置示意图 1. 固定的上夹头，2. 试样，3. 下夹头，4. 惯性元件，5. 小镜，6. 电磁铁，7. 三根测量热偶，8. 油杯，9. 控温热偶

扭摆法所用试样为丝状或片状样品，一端被固定的夹头夹住，另一端被一个与转动惯量比试样大得多的惯性元件相联的夹头夹住. 试样振动可用电磁法激励，待试样振动达预定振幅后，可停止激励，让试样作自由衰减运动. 在试样作自由衰减过程中，借助于灯、小镜、标尺将每次偏转(正比于振幅)记录下来，用式(5.1.21)或式(5.1.22)求得内耗. 由于扭摆法的频率不高，可同时记下振幅从 A_1 衰减到 A_{n+1} 的振动次数 n 和所需的时间 t，则振动频率

$$f = n/t. \tag{5.1.32}$$

改变频率可通过改变惯性元件的转动惯量来实现，频率与惯性元件的转动惯量成反比. 在扭摆法

中，丝状试样的最大应变振幅

$$\varepsilon_0=\frac{DA}{4ls} \tag{5.1.33}$$

式中 D 为试样直径，A 是小镜正、反向偏转在标尺上移动的幅度，l 是试样的有效长度，s 是小镜到标尺的距离.

图 5.1.4 中油杯是为了增加仪器稳定性、防止试样横向晃动而加入的，这必然增加背景内耗. 以后又发展为倒扭摆[2]，其装置示意图如图 5.1.5 所示，图中加热炉没有画出，砝码的质量和惯性元件的质量相当，使试样基本上不承受附加的应力，且便于低温测量.

扭摆法即使在真空系统中，由于试样附加了惯性元件，故背景内耗较高，不适于研究低阻尼材料. 正摆背景内耗达 10^{-4} 量级，倒扭摆在抽真空情况下，背景内耗可降到 10^{-5} 量级. 该方法由于装置简单，测量的偶然误差小，使用温度范围可以从液氮温度到 1500℃，因而目前仍被广泛应用. 目前发展趋势是使内耗测量自动化，即能够自动控制、自动测量并记录内耗、振动频率、温度及动态弹性模量，最后用微机处理数据.

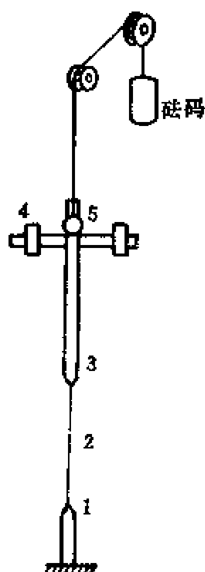


图 5.1.5 倒扭摆装置示意图. 部件号与图 5.1.4 相同

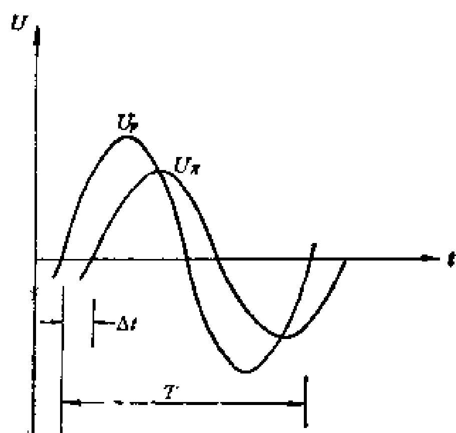


图 5.1.6 外力(U_F)和位移(U_x)曲线

2. 频率摆[3]

该法是用内耗的频率峰来研究弛豫过程，频率变化可达六个数量级（10^{-5}～10Hz），该法是直接测量应变落后于应力的位相角 ϕ. 从式(5.1.12)可求得

$$\mathrm{tg}\,\theta=\mathrm{tg}\,\phi/(1-\omega^2/\omega_r^2). \tag{5.1.34}$$

当 $\omega\ll\omega_r$ 时，上式得

$$\mathrm{tg}\theta=\mathrm{tg}\phi, \tag{5.1.35}$$

即外力和位移的相角差 θ 等于应力和应变的相角差 ϕ，实验上把外力 U_F 和位移 U_x 都转换为电压信号，$U_F=U_{Fm}\sin\omega t$，$U_x=U_{xm}\sin(\omega t-\theta)$，如图 5.1.6 所示. 检测出两电压信号过零时间差

Δt，则相角差

$$\theta = 2\pi\Delta t/T, \tag{5.1.36}$$

式中 T 是信号周期.

共主体结构及测量电路的方框图分别如图 5.1.7 和图 5.1.8所示.

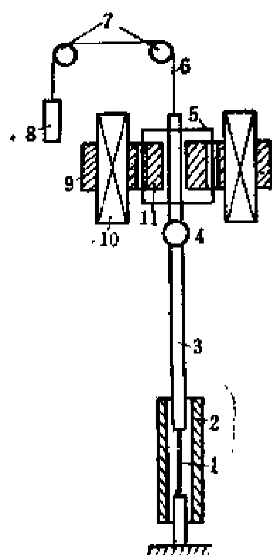


图 5.1.7 主体结构示意图

1. 试样，2. 加热炉，3. 摆杆，4. 反射镜，5. 驱动线圈，6. 悬丝，7. 滑轮，8. 平衡重物，9. 轶扶，10. 励磁线圈，11. 软铁芯

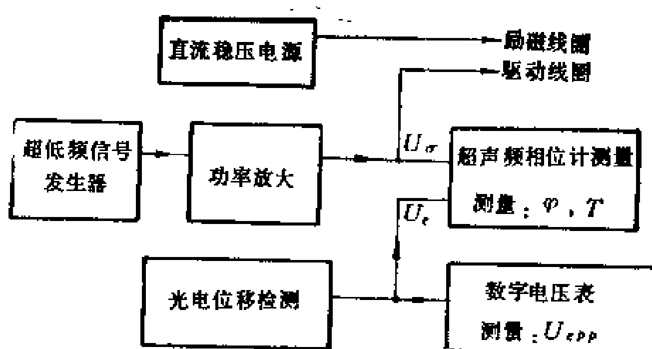


图 5.1.8 测量电路方框图

试样为片状，其目的是为了提高 ω_r，如测量频率很低，也可用丝状样品.

该方法由于频率变化范围很大，因而可用来研究热弹性内耗和弛豫型内耗，且测量弛豫内耗峰是变频的方法，因此可防止由于升温过高而引起的缺陷组态变化. 对于不适于高温条件的高分子材料，该法也是非常有用的，目前国内已有单位用来研究晶界内耗[4].

3. 共振棒法

试样为细棒状或片状，不附加惯性元件而是在其振动的节点位置用刀口或细丝夹持着，使其激发至共振状态. 其共振频率取决于试样的尺寸，一般频率范围可从几十Hz 到100 kHz 量级，测量用的仪器主要有两部份：激励系统和接收系统，前者把电振动转变为机械振动，后者则反之. 实验测量可采用自由衰减法，也可采用强迫共振法. 根据换能器的性质，又可分为静电法、涡流法、电磁法和压电法，这里重点介绍静电法和压电法.

(1) 静电法

其整机框图如图 5.1.9 所示. 试样为薄片，如试样为非导体，表面需镀上导电膜. 静电激励是很简单的，只要在一个稳定的直流电压上叠加一个交变电压即可. 交流电压的频率视试样尺寸而定. 当试样激励到一定振幅，可停止激励，使试样作自由衰减运动.

静电法的接收有很多种类，如调频法、调幅法、直接耦合法等[5,6]，这里介绍实验中所用的基极电流耦合法，其工作原理如下. 当试样在激励状态振动时，接收端电极和试样之间的间隙也将

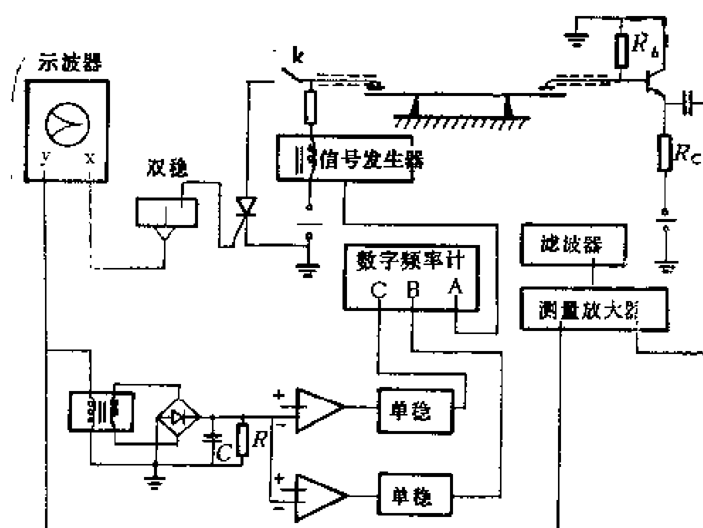


图 5.1.9 静电音频内耗仪整机框图

发生同频率的变化，从而产生一个容性电流流进基极，经放大后送出一个电压信号，再经测量放大器放大成具有一定幅度的信号电压．该信号一方面输入长余辉慢扫描示波器显示，以观察激励和衰减曲线．另一方面经整流和滤波后，分别送上、下电平鉴幅器进行比较．当电压低于上电平鉴幅器基准电平 V_2 时，鉴幅器输出一个脉冲到计数器 B 门，计数器开始计数．当整流滤波后的电压低于下电平鉴幅器基准电平 V_1 时，该鉴幅器送出一个脉冲到计数器 C 门，计数器停止计数，计数器 A 门则输入信号发生器的输出电压，进行计数．按式(5.1.22)可得

$$Q^{-1}=\frac{1}{n\pi}\ln\frac{V_2}{V_1}, \tag{5.1.37}$$

式中 n 是测量放大器输出信号经整流滤波后，从 V_2 衰减到 V_1 的振动次数．

该法由于背景损耗低，能测出微小的内耗变化，且能在高温场中测量，故国内外均有广泛应用，我们采用该法测出 $LiNbO_3$ 晶体在 75°C 附近类相变所相应的内耗峰．影响内耗测量精度的因素有：① 信息处理误差；② $Q^{-1}<10^{-4}$ 时，普通信号发生器已很难胜任工作，这时需采用自激法来提高测量精度；③ 真空度的波动；④ 变温测量中，节点和间隙的变动；实验中只要严格控制振幅可避免破坏调好的节点．

图 5.1.9 是横振动静电法装置示意图，对纵振动，其装置示意图如图 5.1.10 所示．

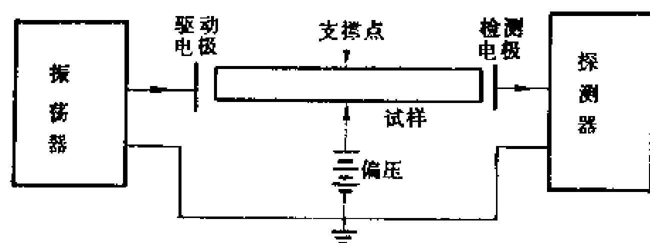


图 5.1.10 纵振动静电法装置示意图

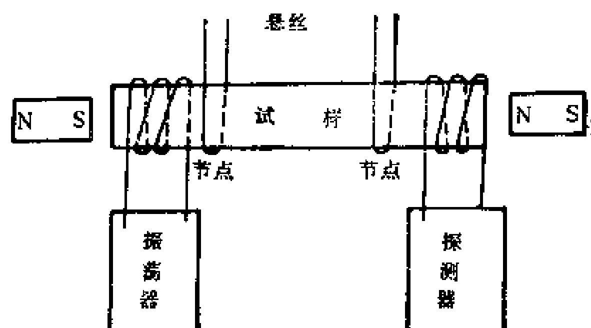


图 5.1.11 涡流法实验装置示意图

(2) 涡流法

试样一般为良导体，为了驱动试样，在它的一端环绕一个线圈并放在一个永久磁场中，其装置示意图如图 5.1.11 所示．从振荡器输出的交变电流通过线圈在试样中感生涡流，而涡流又与磁场作用驱使试样振动．试样的另一端放置同样的线圈和磁场，试样在这磁场中运动就会在试样中感生涡流，而这些电流又在线圈中感应一个电动势，它可以被放大检测．只要永久磁场和线圈位置放法不同，就可以产生纵振动、弯曲振动和扭转振动．

该方法的优点是外耗小，易激发，但需防止输出和输入之间的直接耦合．

(3) 磁性法

其装置示意图如图 5.1.12 所示．

除试样本身为铁磁体外，都需在试样上粘上铁磁性材料的圆片(称为极片)，其中一块极片附近放置一个与振荡器相连的线圈，线圈的交变磁场与该极片相互作用以驱动试样．试样的振动使靠近另一极片的线圈中产生一感生电动势，它被放大并检测．极片和线圈位置决定了试样的振动方式，可以是纵向，也可以是弯曲或扭转振动．

该方法不仅适用于良导体，也适用于非电导材料，且机电耦合比较强，可用于高阻尼性能研究．其缺点是由于极片粘在试样上，有外耗，所以不适于研究低内耗．

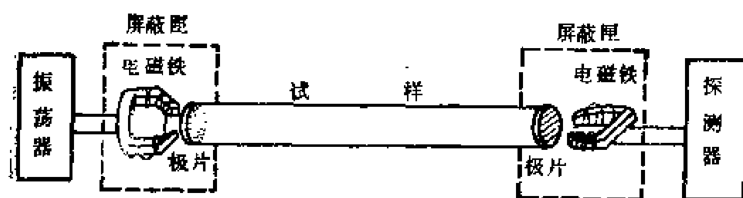


图 5.1.12 磁性法实验装置示意图

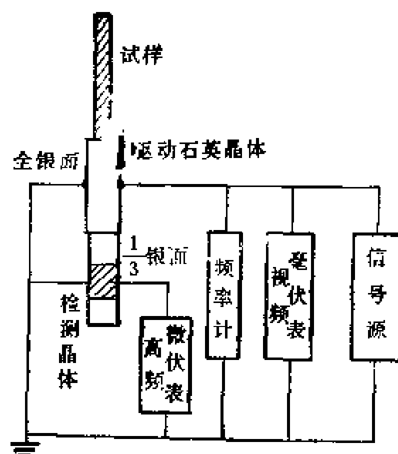


图 5.1.13 三节组合振子及其线路简图

(4) 压电法

早期用 Quimby 法，后来 Marx 发展了三节组合振子法[7]．其装置及测量电路的框图如图 5.1.13 所示．三节组合振子由两块固有频率相同、截面也相同的 x—18.5°切石英晶片及共振基频相近(±1%以内)的试样构成．中央的压电石英借外加交变电压推动，下面的石英振子用其压电效应测量振动振幅．两块石英均镀银面作为电极，驱动晶体的银面是全长的，测量晶体的银面只有全长的 1/3，电极引线由中央节点点焊引出，它同时也作为振子的支持物．各振子之间的粘结可以用 502 胶、环氧树脂等．试样需在高温进行测量时，在试样和驱动石英间常加过渡棒．

从等效电路可导出组合振子总的内耗为

$$Q_t^{-1}=\left[9.85\times10^9\frac{C_g}{C_g+C_m}\cdot\frac{b_g w_g \sin(\pi h/6)}{\pi l_d m_t f_t^2}\right]\frac{V_d}{V_g}=A\frac{V_d}{V_g},\tag{5.1.33}$$

试样的内耗为

$$Q_s^{-1}=\frac{m_t Q_t^{-1}-m_q Q_q^{-1}}{m_s}, \tag{5.1.39}$$

石英振子的应变振幅为

$$\begin{aligned}\varepsilon_g=\varepsilon_d&=\left[2.27\times10^{-8}\cdot\frac{C_g+C_m}{C_g}\cdot\frac{h}{\omega_g\sin(\pi h/6)}\right]V_g\\&=BV_g,\end{aligned} \tag{5.1.40}$$

试样的应变振幅为

$$\varepsilon_s=l_g\varepsilon_g/l_s. \tag{5.1.41}$$

上述诸式中 Q^{-1} 是内耗，C_g 是测量石英的等效电容，C_m 是测量 V_g 的电表的输入电容；m 是质量，l 是长度，w 是宽度，b 为厚度，f 为谐振频率，V 是电压，ε 是应变；下标 d, g, q, s, t 分别代表驱动石英、测量石英、石英总体、试样和组合振子总体；h 是谐振频率与共振基频的比值.

式(5.1.38)中常数 A 可以通过强迫振动测半宽度的方法来校正，即

$$A=\frac{(\omega_2-\omega_1)V_g}{\omega_r V_d}, \tag{5.1.42}$$

式中 ω_r 是组合振子的共振频率，V_d 和 V_g 分别是共振状态下，组合振子的输入和输出电压．ω_2 和 ω_1 是和式(5.1.14)的 ω_2, ω_1 意义相同.

B 可以由 A 的数据及振子有关参数求得.

该方法计算内耗方便，且振幅正比于 V_g，故用来研究内耗的振幅依赖关系是十分有利的，另外在测量内耗的同时可获得弹性模量的信息．其缺点是不易改变频率，只能用奇次谐波来做变频实验，另外使用粘结剂，既限制了使用温度又引入了背景内耗，有时甚至会产生假峰.

组合振子也可采用强迫振动法或自由衰减法测内耗.

石英振子的切割方位及电极安排不同，可以产生纵波或切波[8].

5.1.3 三种常见的内耗类型

1. 弛豫型内耗

这类内耗是由于应变对于应力的响应不是瞬时完成而引起的，但应力和应变平衡值之间仍有单值、线性关系，故这类内耗往往与振幅无关，而和频率有关．这种行为也称为滞弹性行为，滞弹性的特性也可以表现为蠕变、弹性后效、应力弛豫．对滞弹性行为 Zener 提出可以用标准线性固体的应力应变方程来描述，其普遍方程为

$$a_1\sigma+a_2\dot{\sigma}+\cdots=b_0\varepsilon+b_1\dot{\varepsilon}+b_2\ddot{\varepsilon}+\cdots.$$

取几项根据实验而定，如果上式等号两边只取一项，方程 $a_0\sigma=b_0\varepsilon$ 描述了完全弹性体行为，所以等号两边至少取两项，方程为

$$\sigma+\tau_\varepsilon\dot{\sigma}=M_R(\varepsilon+\tau_\sigma\dot{\varepsilon}). \tag{5.1.43}$$

蠕变情况的初始条件为：$t=0, \sigma=\sigma_0$(常应力)；由式(5.1.43)解得

$$\varepsilon(t)=\sigma_0/M_R+(\varepsilon_0-\sigma_0/M_R)e^{-t/\tau_\sigma}, \tag{5.1.44}$$

τ_σ 称为恒应力下的应变弛豫时间，它表示当 $t=\tau_\sigma$ 时，应变平衡值 $\varepsilon(\infty)$ 和应变 $\varepsilon(t)$ 之差为初始偏离值 $[\varepsilon(\infty)-\varepsilon_0]$ 的 1/e. 这里 $\varepsilon_0=\varepsilon(0)$，为加应力时刻所产生的应变. $\varepsilon(\infty)=\sigma_0/M_R$，所以

$$M_R=\sigma_0/\varepsilon(\infty), \tag{5.1.45}$$

式中 $\varepsilon(\infty)$ 为应变平衡值即完全弛豫应变，故 M_R 称为完全弛豫模量. 同样可以讨论应力弛豫，初始条件为：$t=0, \varepsilon=\varepsilon_0$(常应变)；从式(5.1.43)解得

$$\sigma(t)=M_R\varepsilon_0+(\sigma_0-M_R\varepsilon_0)e^{-t/\tau_\varepsilon}, \tag{5.1.46}$$

式中 σ_0 是当 $t=0$ 时刻，为产生应变 ε_0 所加的应力，τ_ε 的物理意义和 τ_σ 相似，称为恒应变下的应力弛豫时间.

上述 $\tau_\sigma, \tau_\varepsilon, M_u, M_R$ 四个物理量并不是彼此独立的，根据 $M_u=\sigma_0/\varepsilon_0$，由式(5.1.43)可导出

$$M_u\tau_\varepsilon=M_R\tau_\sigma. \tag{5.1.47}$$

上面分析的是静态过程，如果固体承受周期性变化的应力，那末由于应变弛豫的出现，必使应变落后于应力，因而要产生内耗. 将式(5.1.1)和(5.1.2)代入式(5.1.43)中，可求得复模量

$$\tilde{M}=\frac{M_R(1+\omega^2\tau_\sigma\tau_\varepsilon)}{1+\omega^2\tau_\varepsilon^2}\left[1+i\frac{\omega(\tau_\sigma-\tau_\varepsilon)}{1+\omega^2\tau_\sigma\tau_\varepsilon}\right], \tag{5.1.48}$$

和式(5.1.9)相比较，由虚部可求得内耗

$$Q^{-1}=\omega(\tau_\sigma-\tau_\varepsilon)/[1+\omega^2\tau_\sigma\tau_\varepsilon].$$

令 $\tau=(\tau_\sigma\tau_\varepsilon)^{1/2}, M=(M_RM_u)^{1/2}$，并利用式(5.1.47)，可求得

$$Q^{-1}=\frac{(M_u-M_R)\omega\tau}{M(1+\omega^2\tau^2)}=\Delta_m\frac{\omega\tau}{1+\omega^2\tau^2}, \tag{5.1.49}$$

式中 Δ_M 称为弛豫强度，τ 称为弛豫时间. 从式(5.1.48)的实部可求得模量亏损 $\frac{\Delta M}{M}$：

$$\frac{\Delta M}{M}=\Delta_m\frac{1}{1+\omega^2\tau^2}. \tag{5.1.50}$$

从式(5.1.49)和(5.1.50)可看出弛豫型内耗和振幅无关，和频率的关系如图5.1.14所示，在 $\omega\tau=1$ 处，内耗有一极大值. 当 $\omega\tau\gg1$ 时，振动周期远小于弛豫时间，即弛豫很慢，因而在振动一周内不发生弛豫，试样的行为接近于完全弹性行为，内耗很小，$Q^{-1}\to0, M\to M_u$，故 $\frac{\Delta M}{M}$ 趋向于零. 当 $\omega\tau\ll1$ 时，振动周期远大于弛豫时间，弛豫很快完成，故在每一瞬时应变都接近于平衡值，因此内耗很小；而模量为完全弛豫模量 M_R，所以在该条件下，$\frac{\Delta M}{M}=\Delta_M$. 只有 $\omega\tau$ 取中间值时，应变弛豫跟不上应力的变化，才会引起内耗，在 $\omega\tau=1$ 时，内耗达极大值.

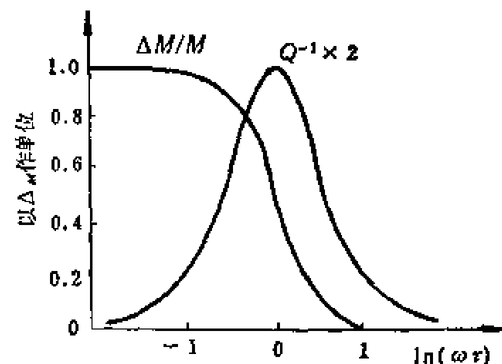


图5.1.14 滞弹性内耗及模量亏损与 $\omega\tau$ 的关系

若弛豫过程是通过原子扩散来进行的，则弛豫时间 τ 和温度 T 的关系遵循阿尔亨纽斯(Arrhenius)方程：

$$\tau=\tau_0e^{H/kT} \tag{5.1.51}$$

式中 τ_0 是频率因子，H 是激活能，k 是玻尔兹曼常数，T 是绝对温度. 这一关系可用来求激活能. 设在 ω_1 频率下测到的内耗峰温为 T_1，ω_2 频率的内耗峰温为 T_2，由于内耗峰巅处满足 $\omega\tau=1$，由此可求得

$$H=\left[k\ln(\omega_2/\omega_1)\right]/\left(\frac{1}{T_1}-\frac{1}{T_2}\right)\Big]. \tag{5.1.52}$$

点缺陷、位错、晶界及孪晶界面都可以产生这类内耗. 这里点缺陷是指溶解在固溶体中孤立的填隙原子、替代原子和空位以及由它们组合而成的点缺陷组. 如果点缺陷或点缺陷组对其周围原子产生不对称畸变，在外应力为零时，它们在各等效的结晶学位置的能量相等，因而无规分布. 如果加上外应力，这些位置的能量将出现差异，点缺陷就要发生重新分布，这种重新分布过程将引起一个弛豫型内耗. 如果点缺陷是体心立方结构中的间隙溶质原子，那末上述过程引起的内耗峰称为 Snoek 峰[9]. 点缺陷的组合也可产生 Snoek 峰.

Bordoni 峰是低温位错弛豫内耗峰[10]，它起因于位错弯结对的形成和弯结在外应力下运动. 弯结的运动实际上是一种扩散过程，由此造成的位错应变不能瞬时响应应力，故形成一个弛豫型内耗.

不仅点缺陷、位错本身可以引起弛豫型内耗，位错和点缺陷交互作用也可产生弛豫型内耗. 在体心立方金属中，这种内耗峰称为 Snoek-Köster 峰[11]，它的起因是由于位错和点缺陷之间有交互作用. 可以看成是位错吸附了许多溶质原子，当位错在外应力作用下运动时，使位错上溶质原子重新分布，从而形成位错运动的阻力，其弛豫过程部分是由重新分布过程中的原子扩散所控制. 形变产生的本征点缺陷(空位、间隙原子)与位错互作用引起的内耗峰称为 Hasiguti 峰. 此外在替代式固溶体中还能观察到振幅内耗峰，其形成的机理是由于位错和点缺陷交互作用，使点缺陷在位错周围聚集而形成气团，当振幅增大时，位错拖着气团运动的速度增大因而内耗增大，当振幅增大到一定程度时，位错甩开了气团，因此阻尼减小，内耗下降，形成振幅内耗峰[15]. 这方面的内容，葛庭燧等已有详细研究.

起因于多晶材料的晶界沿晶粒间界的粘滞性滑动所引起的弛豫型内耗称为晶粒间界峰，其弛豫过程受晶界上原子扩散所控制.

除此以外，热弹性内耗也是一种弛豫型内耗. 当试样作弯曲振动时，由于试样内应变不均匀而造成温度梯度，由此造成热扩散，这也是一种弛豫过程. 理论计算得出的弛豫时间 τ 和内耗值 Q^{-1} 为

$$\tau=d^2/\pi^2D, \tag{5.1.53}$$

$$Q^{-1}=\frac{1-2\nu}{3}\frac{c_p-c_v}{c_v}\cdot\frac{\omega\tau}{1+\omega^2\tau^2}, \tag{5.1.54}$$

式中 ν 是泊松比，c_p 和 c_v 分别是定压比热和定容比热，D 是热扩散系数，d 是簧片状试样的厚度. 和上述原子扩散所控制的弛豫过程不同的是由于 D 随温度变化很小，因此只能靠改变频率使 $\omega\tau=1$ 而获得内耗峰.

2. 静滞后型内耗

静态滞后产生于应力和应变间存在多值函数关系，即在加载和去载时，同一载荷下具有不同的应变值；完全去掉载荷后，有永久形变产生；仅当反向加载时，才能回复到零应变，如图 5.1.15 所示. 由于应力变化时，应变总是瞬时达到平衡值，故这种滞后回线的面积是恒定的，与振动频率无关，称为静态滞后；由此产生的内耗称为静滞后型内耗，其特征是内耗与频率无关. 内耗的计算要根据具体情况，可以先求回线的面积，再由式(5.1.7)求出内耗；也可以先计算非弹性应变或复模量，再由式(5.1.8)或(5.1.9)，从虚部来求得内耗.

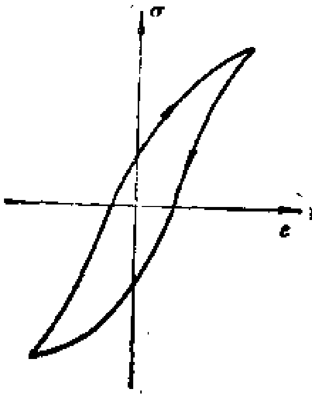


图 5.1.15 静态滞后回线示意图

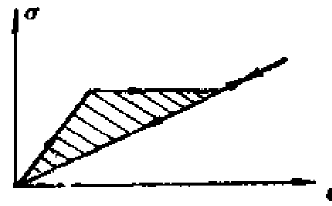


图 5.1.16 位错脱钉与再钉扎过程的应力应变示意图

钉扎位错在脱钉和缩回过程中，位错的运动情况不同，对应的应力应变曲线构成一个滞后回线，如图 5.1.16 所示，因而会产生内耗. 根据 Granato-Lücke 理论[12]，可导出由位错的脱钉、回复过程所引起的内耗为

$$Q_{\mathrm{H}}^{-1}=\frac{\Omega \Lambda L_{\mathrm{N}}^{3} K \epsilon' b}{\pi^{3} \varepsilon_{0} L_{c}^{2}} \exp\left(-\frac{K \epsilon' b}{L_{c} \varepsilon_{0}}\right), \tag{5.1.55}$$

式中Ω是取向因子，K 是与产生脱钉所需的应力有关的因子，ϵ' 是溶质溶剂原子错配系数，b 是 Burgers(柏格斯)矢量的模，L_{N} 是钉扎在位错上的强钉间的距离，L_c 是钉扎在位错上弱钉间平均距离. 从式(5.1.55)可看出内耗与频率无关而和振幅 ε_0 有关，所以属静滞后型内耗. 实验结果也证实了这一点.

马氏体相变过程中产生的稳定内耗峰，也是一种静滞后型内耗. 从界面位错模型出发[13]，应用莫特(Mott)的内应力场公式，可导出内耗为

$$Q^{-1}=2\pi^{-3/2}\lambda b G S_{\mathrm{i}} n_{\mathrm{i}}/\gamma\beta c', \tag{5.1.56}$$

式中 λ 是位错的位移量，它的大小与内应力场的波长相当，γ 是方向因子，β 是常数，S_{i} 是试样中可动界面的总面积，n_{i} 是单位界面上可动位错的总长度，$c'=\frac{1}{2}(c_{11}-c_{12})$ 是(110) 面上沿[1$\bar{1}$0] 方向的切变模量，在相变温度，c' 有极小值，且可动界面数 S_{i} 达极大值，故形成内耗峰. 从式(5.1.56)可以看出该内耗和频率、振幅均无关，因而属静滞后型内耗，实验结果也证实了这一点.

3. 阻尼共振型内耗

它也属于滞弹性范畴，也是瞬时性条件不满足. 描述这一类的方程为

$$\omega_0^{-2}M_{\mathrm{u}}^{-1}\ddot{\sigma}+\tau M_{\mathrm{u}}^{-1}\dot{\sigma}+M_R^{-1}\sigma=\omega_0^{-2}\ddot{\varepsilon}+\tau\dot{\varepsilon}+\varepsilon, \tag{5.1.57}$$

式中 ω_0 是共振系统固有频率．两端被钉扎的自由位错线段在振动应力下作强迫振动，由于动力学阻尼而产生的内耗，可用式(5.1.57)描述，ω_0 是该位错线段的固有圆频率，M_u 和 M_R 的意义与前面相同，分别代表未弛豫和完全弛豫的弹性模量，τ 为弛豫时间．把式(5.1.1)和(5.1.2)代入式(5.1.57)可求出复模量 $\tilde{M}$：

$$\tilde{M}=\frac{(1-\omega^2/\omega_0^2)+i\omega\tau}{(M_R^{-1}-\omega^2M_u^{-1}/\omega_0^2)+i\omega\tau M_u^{-1}}, \tag{5.1.58}$$

从复模量的实部和虚部，用式(5.1.9)可求出模量亏损和内耗：

$$Q^{-1}=\Delta_M\frac{\omega\tau}{(1-\omega^2/\omega_0^2)^2} \tag{5.1.59}$$

$$\frac{\Delta M}{M}=\Delta_M\frac{1-\omega^2/\omega_0^2}{(1-\omega^2/\omega_0^2)^2+\omega^2\tau^2}, \tag{5.1.60}$$

式中 $\Delta_M=(M_u-M_R)/M$，是弛豫强度．有两个极端情况．

① $\omega_0^{-1}\gg\tau$

得到典型的共振行为，在 $\omega=\omega_0$ 时，发生共振吸收，形成内耗峰．模量亏损 $\frac{\Delta M}{M}$ 有类似于光学的反常色散行为，如图 5.1.17 所示．

② $\omega_0^{-1}\ll\tau$

$$Q^{-1}=\Delta_M\frac{\omega\tau}{1+\omega^2\tau^2}.$$

初看起来，这种内耗的特点和弛豫型差不多，即内耗的大小与频率有关而和振幅无关．但弛豫型内耗的 τ 和温度关系很密切，温度略有改变，内耗峰对应的频率 ω 将有较大的改变；而共振型内耗 τ 与温度依赖性相对来说要小得多，因此内耗峰对应的频率对温度不敏感．在此条件下，称为过阻尼共振．

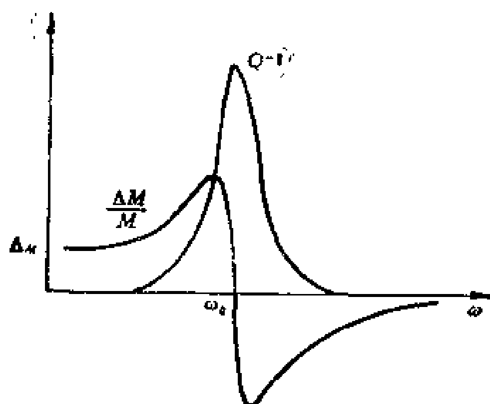


图 5.1.17　反常色散与共振吸收示意图

钉扎位错在外应力作用下作强迫振动所产生的动力学阻尼就属于这一类．根据 Granato-Lücke 的弦振动模型，可导出内耗和模量亏损的表达式：

$$Q_1^{-1}=\frac{8Gb^2\Lambda}{\pi^2A}\frac{\omega d}{[(\omega^2-\omega_0^2)^2+(\omega d)^2]}, \tag{5.1.61}$$

$$\frac{\Delta M}{M}=\frac{8Gb^2\Lambda}{\pi^2A}\frac{\omega_0^2-\omega^2}{[(\omega^2-\omega_0^2)^2+(\omega d)^2]}, \tag{5.1.62}$$

式中 G 为切变模量，b 是 Burgers 矢量的模，Λ 是位错密度，A 是单位长度位错线的有效质量，$A=\pi\rho b^2$，ρ 是材料密度，$d=B/A$，其中 B 是作用在单位位错线上的动力学阻尼力系数．从式(5.1.61)和(5.1.62)可以看出：内耗与模量亏损和振幅无关，而与频率有关，且随频率 ω 的变化有共振的特征．对大阻尼的情况，$d\gg\omega_0$，内耗极大值出现在 $\omega_r=\omega_0^2/d$ 处；而 $d\ll\omega_0$，即小阻尼的情况，内耗极大值出现在 $\omega_r=\omega_0$ 处，$\omega_0^2=\frac{\pi^2C}{l^2A}$，$C$ 是位错线张力，一般 ω_0 属兆周范围．对内耗测量来

说，$\omega \ll \omega_0$，所以近似有

$$Q_{\mathrm{I}}^{-1}=\frac{8Gb^2AB}{\pi^6C^2}l^4\omega \tag{5.1.63}$$

$$\left(\frac{\Delta M}{M}\right)_{\mathrm{I}}=\frac{8Gb^2A}{\pi^4C}l^2, \tag{5.1.64}$$

这里 l 是位错段的长度．在低频时，$Q^{-1}\propto\omega$．以上结果在面心立方金属的实验中得到证实．

共格界面，如孪晶界面、马氏体相界面，在高频下也有这种动力学阻尼引起的内耗，它与频率有关[14]．

由上可知内耗对于研究相变、缺陷及其交互作用是有用的工具．

5.1.4 应用

内耗谱(频率谱、温度谱)的研究一方面可以配合材料工艺的发展，寻求适合工程要求的具有特殊阻尼本领(内耗)的材料和工艺；另一方面，由于内耗是结构敏感的，可用来研究结构相变，特别是一级相变；也常用来研究各种缺陷结构(点缺陷、位错、界面)及其交互作用．因此，无论在基础研究中，还是在实用上，内耗都是有用的工具．下面仅以 Snoek 峰的应用来说明内耗测量的应用．

Snoek 峰是体心立方结构中，间隙原子在外应力作用下重新分布过程所引起的弛豫型内耗峰．根据弹性偶极子理论[16]，可导出弛豫强度为

$$\Delta_M=\frac{M_{\mathrm{u}}c_0v_0}{n_{\mathrm{t}}kT}\left[\sum_{p=1}^{n_{\mathrm{t}}}(\lambda^{(p)})^2-\frac{1}{n_{\mathrm{t}}}\left(\sum_{p=1}^{n_{\mathrm{t}}}\lambda^{(p)}\right)^2\right], \tag{5.1.65}$$

式中 M_{u} 为未弛豫弹性模量，c_0 是总缺陷浓度，v_0 是一个分子的体积，n_{t} 是晶体中存在缺陷时的独立的 λ 张量数目，$\lambda^{(p)}$ 是 p 取向 λ 张量的主值．Snoek 峰的机制已经很清楚，它的应用有如下几个方面．

1. 缺陷对称性的研究

如果在体心立方金属中，由于间隙溶质原子的位置使缺陷具四方对称性，此时 $n_{\mathrm{t}}=3$，其 λ 张量为一旋转椭球，当外加单轴应力沿[100]方向时，从式(5.1.65)可得

$$\Delta_M=\frac{2}{9}\,\frac{M_{\mathrm{u}}c_0v_0}{kT}(\lambda_1-\lambda_2)^2.$$

如果外加单轴应力沿[111]方向时，从式(5.1.65)可求出 Δ_M 为零，即没有内耗峰，因此内耗可用来研究点缺陷组态的缺陷对称性．

2. 填隙原子固溶浓度的测量

(1) 从式(5.1.65)可知 Snoek 峰的高度正比于固溶体中溶质原子的量，因此通过峰高及激活能测量可以反映材料中填隙原子的含量，如 α-Fe 中碳、氮的含量．如果固溶体中溶质原子脱溶成第二相粒子，它对 Snoek 峰就没有贡献，因此测量内耗峰高的变化可定量地得到沉淀量对时效时间和时效温度的函数关系．Zener 对 α-Fe 中氮的沉淀有两个阶段作了解释．他指出在

沉淀初期,沉淀量 q 遵从

$$q=b(t-t_0)^{\gamma} \tag{5.1.66}$$

式中 t_0 是成核时间,一般趋于零. 通过内耗测量可以确定出常数 b 和 γ, 由此可确定沉淀过程中粒子的间距及形状.

(2) 应变时效. 溶质原子聚集在位错线上, 也就离开了固溶体中正常点阵位置, 因而对 Snoek 峰也无贡献. 有人利用内耗峰的测量,研究了冷加工 α-Fe 中碳和氮的沉淀, 第一次用实验证实了应变时效的 $t^{2/3}$ 律,并可求得冷加工样品中位错密度.

(3) 通过内耗测量可测量填隙固溶体的溶解度曲线, 和一般的化学方法相比,内耗法可以测定更小的溶解度.

3. 扩散参数的测定

如前所述,对弛豫型内耗可以用改变频率的方法,由式(5.1.52)求激活能. 内耗峰巅处 $\omega\tau=1$,弛豫时间 τ 和原子跳动的平均频率 ν 有如下关系:

$$\tau^{-1}=\alpha\nu, \tag{5.1.67}$$

α 为一常数. 扩散系数 D 和原子跳动频率的关系为

$$D=\beta a^2\nu \tag{5.1.68}$$

a 是点阵常数,β 是依赖于点阵结构的几何常数,α 和 β 的量级都是 1. 由于 $\omega\tau=1$,故很易求出 τ,从而求出 D. 改变频率可使内耗峰温发生变化,因而可以求得一定温度范围的 D 值,特别是低温范围.

从以上内容可以看出内耗的用处很大,最近,内耗研究工作已从传统的金属材料、晶体材料渗入到非晶高分子、生物材料中,对边缘学科的发展有重要作用.

以上所述为缺陷引起的内耗;此外,声子、电子等引起的内耗主要出现在超声频率范围,为搞清内耗的机制,实验中常需和超声衰减、声速测量相配合, 即需要测量高频范围的内耗. 关于超声衰减及声速测量的原理及方法将在下一节介绍.

§5.2 固体介质的超声衰减和声速

朱劲松　沈惠敏编　王业宁校

超声衰减系数 α 实际就是高频范围的内耗. 测量 α 的频率往往在兆赫以上, 其测量方法首先是由 Roderick 和 Truell[17]引入. 该方法用单一换能片粘贴在两端面平行的试样上, 由换能片产生的超声短脉冲穿过试样并从另一端反射回原激发晶片, 这样可测到一列呈指数衰减的回波列. 用式(5.1.26)可求出 α,用式(5.1.31)求出相应的内耗值. 如把式(5.1.24)代入(5.1.23)可求出

$$v_s=(\mathrm{Re}\tilde{M}/\rho)^{1/2}, \tag{5.2.1}$$

$$\alpha=(\mathrm{Im}\tilde{M})\omega/2\rho v_s^3, \tag{5.2.2}$$

式中 $\mathrm{Re}\tilde{M}$ 表示取复弹性模量的实部,$\mathrm{Im}\tilde{M}$ 表示取复弹性模量的虚部,ρ 为试样密度, v_s 为试样的声速,ω 为超声波的圆频率. 式(5.2.1)和式(5.2.2)说明 α 与复模量的虚部有关,v_s 与复模量

的实部有关，因此超声衰减和声速常常同时被测量，用来研究材料中各种粒子的弛豫过程、相变临界现象和缺陷.

声速测量的方法有多种，目前使用最多，精度较高的方法是由 J·E·May[18] (1958) 和 P·E·Papadakis[19] (1964) 提出的脉冲回波重合法 (pulse echo overlap method) 和由 McSkimin[20] (1961) 提出的脉冲回波叠加法 (pulse superposition method)，这两种方法的相对精度均可达 5×10^{-7}，绝对精度可达 10^{-4}.[21] 声速测量除配合超声衰减进行研究外，还常用来测量弹性系数.

5.2.1 基本原理

1. 超声衰减

超声衰减的测量原理已在 §5.1 波传播法中讲过，这里不再重复. 由于超声衰减测量的频率范围在兆周以上，因此，引起衰减的物理根源除 §5.1 所述缺陷引起内耗以外，还有一些如粒子弛豫过程[22,23]，只有在高频范围才有贡献的机制，此处只能概括提一下常见的引起超声衰减的原因.

(1) 散射

晶界、沉淀粒子、组分不均匀、畴壁等区域延伸出去的较大缺陷族及与点阵大小相近的小缺陷族将导致固体的密度和弹性性质的不均匀. 一般来说，任何弹性不均匀，当其尺度和声波长可以相比拟时，都将成为散射源，从而引起超声波的散射衰减. 声散射的大小取决于固体的密度和弹性系数的空间梯度. 在固体界面上，可产生相干或非相干散射，因而可以用超声衰减特性来检测少量的和尺度较小的缺陷.

(2) 位错阻尼

§5.1 已讲过钉扎位错引起的内耗机理，由位错脱钉所引起的内耗与频率无关，属静滞后型内耗. 但超声衰减测量中，由于所用振幅较小，主要是阻尼共振引起的衰减，其内耗表达式如式(5.1.61)所示，衰减系数 α 可根据式(5.1.31)求得：

$$\alpha\propto\frac{\omega^2 d}{[(\omega_0^2-\omega^2)^2+(\omega d)^2]}. \tag{5.2.3}$$

阻尼的物理根源可能是位错与点阵热振动的交互作用，即以声子散射形式消耗能量，兆周范围确实测出了这一共振峰，详见 5.2.4 小节.

(3) 超声弹性波与晶格波互作用(声子-声子弛豫)

当超声频率 ω，晶格热振动声子的弛豫时间 τ 满足 $\omega\tau\ll1$ 时，超声波就可以近似为一个静态的周期性应变场. 由于非简谐弹性效应，超声应变场调制了热声子模的频率，从而导致其平衡分布的改变. 热声子趋于新的平衡态需要一定的弛豫时间，所以某一时刻的真实的声子数分布，在位相上就落后于驱动应力的位相，而材料的弹性性质又依赖于热声子的分布状态. 因此材料实际所发生的应变在位相上和外应力有微小失谐，这就导致振动一周内的能量损耗. 通过计算还可求出 $\alpha\propto\omega^2$.

(4) 声子和金属中自由电子的相互作用

当声波在金属中传播时，产生随时间变化的应变，使费米面发生形变，而变化了的费米面力图趋向平衡形状，这一过程也会引起超声衰减. 在常温下，声子和电子互作用对衰减的贡献是很小的，随着温度的降低，这一作用对衰减的贡献越来越大. 因此，测量低温下的超声衰减可了解有关金属电子的性质，费米面的特性，超导转变的能隙以及电子声子相互的作用大小和各向异性性质.

(5) 两能级系统(TLS)的隧道效应在高频低温引起的内耗出现在许多非晶与具有H捕获的合金中，可从超声测量获得 TLS 的密度与耦合系数等信息，近年来研究较活跃.

2. 声速

声速与材料的弹性模量有关，声速的变化可以反映弹性系数或有效弹性系数的变化. 如在各向同性介质中，任何方向可以传三个波，其中一个纵波，另二个为切波. 纵波声速 $v_l=[(\lambda+2\mu)/\rho]^{1/2}$，二个切波速度均为 $v_s=[\mu/\rho]^{1/2}$，且切波速度总小于纵波速度. 式中 ρ 为密度，λ 为拉曼系数，μ 也称切变模量. 对晶体，往往是各向异性的，如立方晶系的晶体，超声波沿[110]方向传播时，其纵波速为 $v_l=[(c_{11}+c_{12}+2c_{44})/2\rho]^{1/2}$，对于偏振在[001]的切波，其声速为 $v_s=(c_{44}/\rho)^{1/2}$，而偏振在[1$\bar{1}$0]的切波速度为 $v_s=[(c_{11}-c_{12})/2\rho]^{1/2}$. 如果是[100]方向传播的纵波，其声速 $v_l=(c_{11}/\rho)^{1/2}$，由此可见，即使对称性很高的立方晶系，弹性波的传播也是各向异性的.

固体中声速的测量有两个不同的目的，一是为了得到如上述的弹性模量的准确值. 另一种是由式(5.2.1)和式(5.2.2)知，声速常常会伴随着衰减的产生而有亏损效应 $\Delta v/v$. 这里主要的兴趣在于速度的相对变化，而不是绝对值的测量. 上面已提到声速相对精度可达 10^{-7}，由此得出的模量亏损值比低频测量要高.

5.2.2 实验方法和装置

1. 超声衰减测量

超声衰减的测量是把一脉冲调制的高频声波输入两端面互相平行的固体中，这个脉冲经固体两端面多次反射得到一列振幅呈指数衰减的脉冲回波列. 其脉冲间隔大小与声传播的速度及试样的长度有关. 高频声波的引入是将一压电换能器(如石英晶片)粘贴在试样的一个端面上，通过反向压电效应产生高频声波传入试样，其频率是换能器的基频或奇次谐波. 通常用一个换能器，它既产生超声波，又作为回波的接收器. 也可以在试样的另一端再贴一个换能器作为接收回波用. 换能器的不同切型，可以产生纵波或切波.

进入试样中的超声波，传到试样另一端边界几乎完全被反射. 由于声波每通过一次试样，总有一部分能量从声束中被散射和吸收，因而每一回波在幅度上总小于相邻的前一个回波，在示波器上可看到一列成指数衰减的回波列，如图 5.2.1 所示，每一回波脉冲是高频波群的包迹. 从脉冲回波列可以求出衰减系数.

(1) 测量衰减的方法

式 (5.1.24) 中 $e^{-\alpha x}$ 反映了声衰减. 从图 5.2.1 的回波列可由如下几个方法求得衰减系数 α.

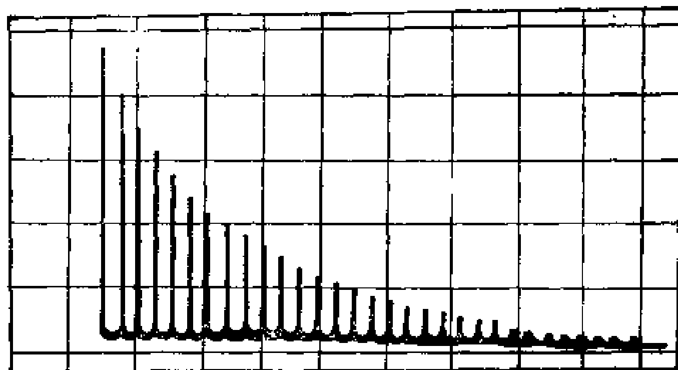


图 5.2.1 脉冲回波列

① 直接读数法

从示波器上读出任意两相邻回波的振幅，由式(5.1.26)或式(5.1.27)算出 α，计算中 x_2-x_1 是试样长度的两倍. 该方法的优点是方便、简单，但凭肉眼读数误差较大.

② 指数曲线拟合法

用一定标的指数衰减曲线与回波列显示在同一屏幕上，并让它们拟合，如图 5.2.2 所示，从标定的指数曲线给出衰减值. 指数曲线是由迅速充电的电容向电阻放电而产生，其放电时间常数与电容及电阻值有关. 指数拟合法得出的是单位时间的超声衰减，即单位用 dB/μs 或 Np/μs.

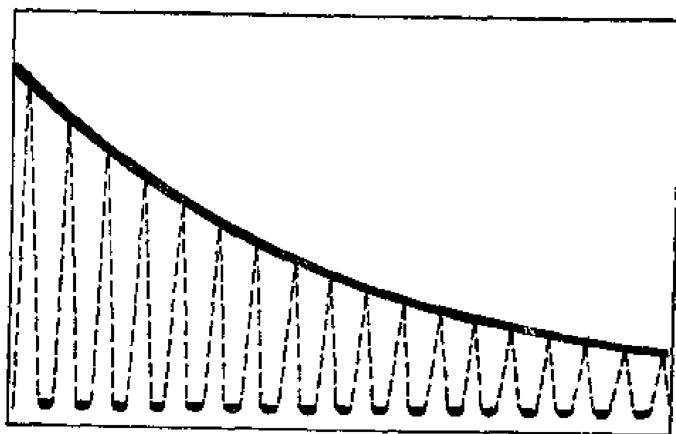


图 5.2.2 回波列与指数曲线拟合

③ 脉冲比较法

如果放大电路在信号振幅范围内为非线性，用直接读数法不准确时，可用一与换能器的信号频率相同的脉冲，让它与信号经同样的放大和检测电路，使其与示波器上所显示的回波逐一比较. 由于该脉冲已标定且大小可调，因而从比较中可得出回波列的衰减系数.

④ 对数放大差分读数法

该法原理和①类同，只是用取样选通电路从示波器屏上选出两个回波，将它们分别送入对称的两个对数放大电路放大后，输入差分电路的两臂；该电路的输出即为 α 值，可以在表头或 X-Y 记录仪上直接读出. 该方法使用方便，且可自动读数，目前使用较多，适用于相对测量.

(2) 超声衰减测量的实验装置

其装置主要由射频脉冲源(包括调制脉冲发生器)、接收放大器、示波器和试样等组成，现分述如下.

① 射频脉冲源

射频脉冲源应有下述特点: (*a*)频率在较宽的范围内连续可调; (*b*)脉宽可调; (*c*)脉冲幅度可调; (*d*)脉冲的上升与下降的时间要短.

② 接收放大器

对接收放大器的要求是: (*a*)接收器的频率范围要与脉冲源的频率范围相同或要能复盖脉冲源的主要频率范围; (*b*)从饱和状态恢复要快; (*c*)要有一定的增益，一般要大于 60～80 dB; (*d*)线性范围要宽并增益可自动调节.

③ 示波器

示波器要求它的高频响应要好，频率上限要大于所使用的超声频率.

④ 试样

为避免试样劈形效应及减少换能器粘贴引起的声能损耗，要求试样的两端面要平行，且垂直于圆柱的轴，表面平整度要求也较高. 试样和换能器之间常用硅油、环氧树脂或水杨酸苯脂等粘结剂来粘结，粘结层要薄而均匀，这对于得到较好的指数衰减回波列是非常重要的.

(3) 测量系统实例

图 5.2.3 为指数曲线拟合测量及选通对数放大测量系统的示意图. 射频脉冲信号在试样中衰减后，经接收放大，在示波器上显示回波列，同时可见由定标指数发生器产生的指数曲线，将两者拟合可得衰减值. 也可以用选通对数放大电路来得出衰减 α 值.

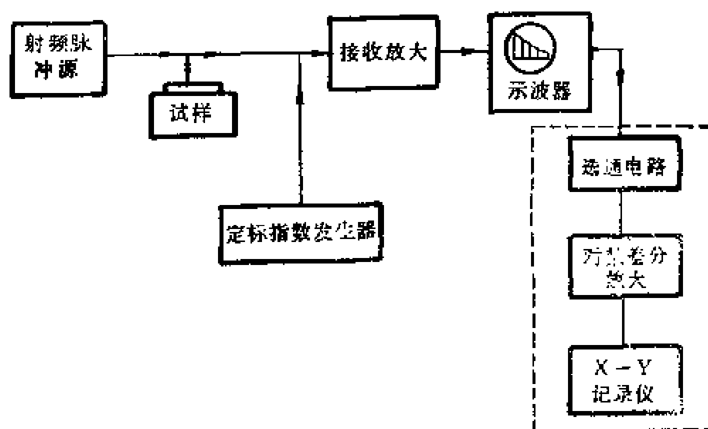


图 5.2.3 指数拟合法测超声衰减 α 的方框图(虚线部分为选通对数放大记录部分)

在衰减测量中，除试样本身引起的衰减外，可能还有一些其它因素引起的超声衰减，如何对此作修正，将在 5.2.3 小节中介绍.

2. 声速测量

(1) 声速测量方法

声速测量的方法有很多种，从原理上来讲可分为两类．一类是直接测量，利用公式 $v=l/t$ 来求，式中 l 是声波在试样中的传播距离，t 是相应的时间，实验的关键是测量时间．另一类是间接的方法，利用公式 $v=\lambda f$，式中 λ 是声波长，f 是声频，要求准确测出给定频率下的声波长．实际测量中，按测量原理不同又可分为下列几种，现简述如下：

① 相位比较法

该方法是通过相位测量来测定声速．声平面波为

$$u=u_0\cos\omega(t-x/v). \tag{5.2.4}$$

只要精确地测出同一时刻，在 x 方向上相隔 Δx 的两点间的振动位相差 $\Delta\varphi$，那么从式 (5.2.4) 可求得声速

$$v=\omega\frac{\Delta x}{\Delta\varphi} \tag{5.2.5}$$

式中 ω 为弹性波的圆频率．

② 共振法

通过固定声频、调整超声波的传播距离或固定传播距离、改变声频的办法，使超声波在试样中建立驻波状态，从而确定声波长，根据 $v=f\lambda$ 可求得声速．

③ 光学法

利用声光交互作用，衍射关系为

Baman-Nath 衍射：
$$\sin\theta_N=n\lambda/\Lambda; \tag{5.2.6}$$

Bragg 衍射：
$$2\Lambda\sin\theta_B=n\lambda; \tag{5.2.7}$$

式中 θ_N,θ_B 分别是 Raman-Nath 衍射角和 Bragg 衍射角，λ 是光波长，Λ 是声波长．只要测出衍射角 θ_N(或 θ_B)及光波波长，就可求得声波长 Λ 进而由 $v=f\Lambda$ 求得声速．

④ 临界角法

将试样放到声速已知的液体中，超声波从液体射到固体表面时有可能发生全反射，改变入射角可找出在液固界面上发生全反射的临界角 α_0，由

$$v_S=v_L/\sin\alpha_0 \tag{5.2.8}$$

求得固体中的声速 v_S，式中 v_L 是已知的液体声速．

⑤ 脉冲法

用脉冲回波法测量声速，需测量回波的时间间隔和试样的长度．测时间间隔有如下几种方法．

(a) 用数值延迟来检测回波

在测超声衰减的仪器上，再加一个延迟时间可调的装置，测量两个相邻回波的前沿之间的时间间隔．测量精度受到试样和换能器之间的阻抗匹配和粘接层厚度等影响．

(b) 射频显示数值延迟

为提高测量精度，将回波中每一载波都显示出来，然后用(a)中所述方法来测量．该方法适用于频率较低和衰减较小的情况．

(c) 脉冲回鸣法(sing-around method)

采用两个换能器，发射换能器产生的射频脉冲传到试样的另一端时，被另一换能器接收；经放大、整形和鉴别后，立即重新触发射频发射电路；这样的过程不断地循环进行就可得一脉冲系列，该脉冲的重复周期 t 就是声波在试样中传播所需的时间. 这方法仅用在低兆赫频段.

(d) 长脉冲缓冲棒技术

该方法适用于损耗较小的试样. 射频脉冲通过一缓冲棒传入试样，如图 5.2.4(*a*)所示，在试样与缓冲棒之间的反射产生一列脉冲回波. 当脉冲宽度窄于声波通过试样所需时间时，接收到的脉冲回波列如图 5.2.4(*b*)所示. 如不断加长发射脉冲的宽度直至前一个回波的后沿和后一个回波的前沿重叠，使接收到的波形成为台阶式图象，此时可计算出声速.

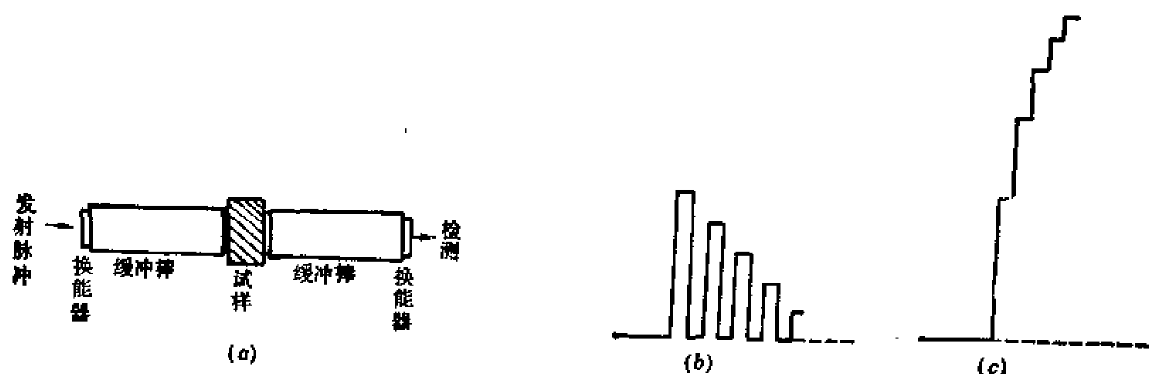


图 5.2.4 长脉冲缓冲棒测声速

(*a*) 装置图 (*b*) 脉冲宽度比试样窄 (*c*) 脉冲宽度比试样宽

(e) 脉冲回波叠加法[20](pulse-echo-superposition method)

其原理是增加射频脉冲的重复频率，使试样中存在的相应于不同射频脉冲的各次回波有可能同时在换能器上叠加. 当射频脉冲的重复周期等于射频脉冲在试样中传播一次所需时间的整数倍时，回波幅度将达最大值. 如射频脉冲的周期是声波通过试样所需时间的两倍时，则第一个射频脉冲的第五次回波与第二个射频脉冲的第三次回波及第三个射频脉冲的第一次回波将同时到达换能器而叠加起来，使回波的幅值达极大. 精确地调节重复频率，使回波幅值最大时的脉冲重复周期即为超声波通过试样所需时间. 该法要求有较高的脉冲重复频率，同时要求射频脉冲的宽度要窄. 但该法可以自动记录[21].

(f) 脉冲回波重合法(pulse-echo-overlap method)[18,19,24]

该法只允许试样中存在一个回波列，目前使用比较多，我们在下一段详细介绍其测量方法与装置.

(2) 声速测量装置及方法(脉冲回波重合法)[24,25]

① 测量装置

该方法的测量装置由示波器、高频信号发生器、频率计、射频脉冲源、接收放大器、分频及加亮电路组成，如图 5.2.5 所示. 高频信号发生器的输出信号经分频后触发射频脉冲功率源，产生射频信号传入试样，回波经放大后输入示波器Y轴. 选取适当分频比，使试样内仅存在一列脉冲

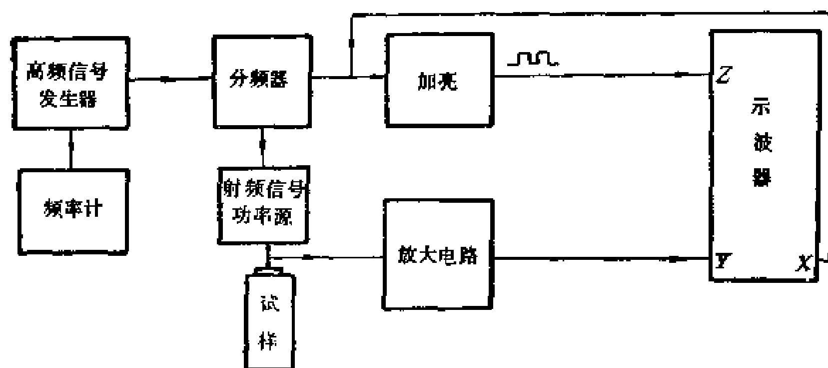


图 5.2.5 脉冲回波重合法方框图

回波. 分频器的输出还经另一延迟电路接至加亮电路，产生一对宽度、间距和位置可调的矩形脉冲送至示波器的Z 轴即增辉电路，使示波器回扫线上出现一对亮点. 用高频信号发生器的输出信号去触发示波器的X轴. 测量时，先使示波器工作在内触发和正常加亮状态，调节试样与换能器间的耦合，得到一列呈指数衰减的回波. 此时，将加亮状态转为选择加亮，即将加亮电路接通示波器 Z 轴，仅使一对回波加亮. 调节X 轴外触发扫描频率，使它的周期等于相邻回波的间隔，此时示波器上可观察到一对重合的回波，如图 5.2.6 所示. 从频率计上可读出频率 f，由公式 $v=2lf$ 求得声速，式中 l 是试样长度.

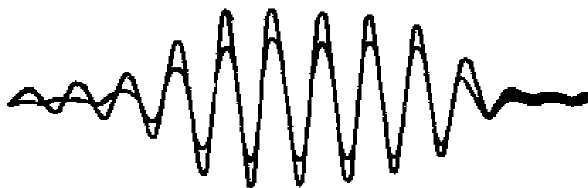


图 5.2.6 两回波重叠时的图形

② 重合方法

射频脉冲宽度一般为几个μs，每个回波都是由十几个乃至几十个正弦波组成. 正常重合时，二回波的前沿相重合. 如果发射的受调制后的射频脉冲前沿过宽或换能器内部反射而造成脉冲前沿畸变时，就不能严格使两回波中的第一个正弦波彼此重合. 如果不是两回波中的第一个正弦波重合，而是超前或滞后一个振荡周期，则将造成测量的时间误差为 $\Delta t=1/f$，其中 f 为射频脉冲的频率. 如载波选用 10MHz，则 $\Delta t=0.1$ μs，因而正确的重合成为提高精度及准确性的重要因素. 下面介绍判断正确重合的方法. 实验测得两回波之间的时间间隔 t 可以表示为：

$$t=p\delta-p\gamma/360f+n/f \tag{5.2.9}$$

式中 p 是回波脉冲传播的次数，δ 是回波脉冲在试样中往返一周所经历的时间，γ 是回波在试样——耦合层——换能器界面上与反射有关的相角；n 为整数，$n=0$ 表示正确重合，n 为正数表示滞后重合周期数，n 为负表示超前重合周期数；f 为载波频率. 如能找出 $n=0$ 的 t 值，再算出换能器的反射相位角γ，就可求出两回波之间真正的时间间隔 δ. 由式(5.2.9)知，t是 f 的函数，如果在换能器的共振频率 f_R（此时回波振幅最大）及稍低的频率 $f_L=0.9f_R$ 上进行二次测量，得 t_R 和 t_L 及 Δt 分别为

$$t_R=p\delta-p\gamma_R/360f_R+n/f_R, \tag{5.2.10}$$

$$t_L=p\delta-p\gamma_L/360f_L+n/f_L, \tag{5.2.11}$$

$$\Delta t=t_L-t_R=(n+p\gamma_L/360)/f_L-(n-p\gamma_R/360)/f_R. \tag{5.2.12}$$

对于极薄的耦合层，$\gamma_R \to 0$，式(5.2.12)可简化为

$$\Delta t \approx (0.111n - p\gamma_L/324)/f_R. \qquad (5.2.12)$$

由于γ_L通常是正值且较小，故正确重合$n=0$时，Δt应为负值.

在换能器与试样耦合较好时，$k_1 l_1 < 20°$，l_1是粘结层厚度，k_1为波矢量的模. McSkimin[20]得出在不同的p和n时的Δt-$k_1 l_1$曲线，如图5.2.7所示，由图可知$n=0$时，Δt在某一负值范围(与试样、换能器、粘结层的声阻抗有关)，因而Δt为正值或超出上述负数范围较多时，均可判断$n \neq 0$. 测量时，回波从前沿重合开始，使各次正弦波依次重合，得出相应不同n的一组Δt值. 当Δt第一次出现负值时，$n=0$，从式(5.2.10)可算出

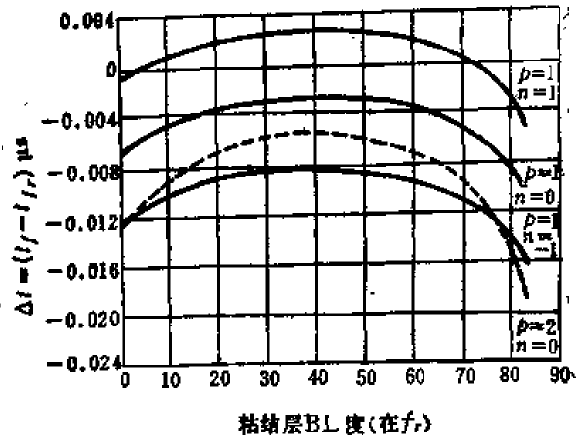


图 5.2.7 $\Delta t \sim k_1 l_1$ 图

$$\delta = t_R/p + \gamma_R/360 f_R \qquad (5.2.13)$$

其中γ_R在极薄耦合层的条件下，可近似为零.

5.2.3 衰减及声速的修正

1. 超声衰减的修正

超声波在试样中传播，引起超声能量损耗的原因可分为与材料物理性质有关的损耗和由测量方法所引起的损耗. 为了得到物理方面的损耗，必须把测量方法所引起的损耗从总的测量损耗中区分出来，这称为衰减的修正. 因测量方法而引起的损耗包括如下几个方面.

(1) 换能器粘结和电声转换引起的损耗

为了测量由换能器与试样粘接的损耗，可按图5.2.8所示的安排来进行，其中(a)用一个换能器粘贴在试样上，每一个回波的衰减为

$$a_1 = (2L\alpha + \alpha_1) \ \mathrm{dB/cm}, \qquad (5.2.14)$$

α为试样中单位长度的衰减系数，α_1是换能器1上由于粘接、换能器和电声系统转换等在一次反射中所引起的损耗. (b)图用两个换能器，所得衰减为

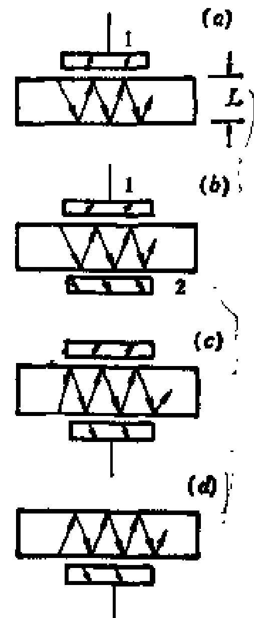


图 5.2.8 测量粘接损失的方案图

$$a_2 = (2L\alpha + \alpha_1 + \alpha_2) \ \mathrm{dB/cm}, \qquad (5.2.15)$$

α_2为换能器2上的损耗. 图(c)和(b)一样为两个换能器，可得衰减为

$$a_3 = (2L\alpha + \alpha_1 + \alpha_2) \ \mathrm{dB/cm}. \qquad (5.2.16)$$

从式(5.2.15)和式(5.2.16)知，$a_3 = a_2$，这一点是重要的，如果不等则表明两换能器排列不当. 图

(d)除掉了换能器 1，仅存换能器 2，则

$$a_4 = 2L\alpha + \alpha_2. \tag{5.2.17}$$

从式(5.2.14)、式(5.2.15)、式(5.2.16)和式(5.2.17)可解出

$$\alpha = (a_1 + a_4 - a_2)/2L; \alpha_1 = a_2 - a_4; \alpha_2 = a_2 - a_1. \tag{5.2.18}$$

(2) 衍射损耗

如果换能器的大小与声波长是可相比拟的，则会有衍射场. 特别是在频率较低而使用的换能器又较小时，衍射效应更严重，由于衍射场效应引起的损耗给衰减测量带来了较大误差.

图 5.2.9(a) 表示由于声束发散，使得声束中一部分能量在几次反射后达到了试样的边界，经边界墙反射回来后的能量又进入主声束，和在试样端面之间来回反射的回波发生干涉. 图 5.2.9(b)表示由于这些干涉存在而在回波图上出现极大和极小值. 这种衍射现象随超声频率的提高而逐渐减小. 此时试样的衰减值也增加. Papadakis[24] 计算了各向异性的材料由衍射所引起的衰减损耗. 对于不同结构的材料，不同声传播方向得出了相应的各向异性因子 b 及衍射损耗随声程 $z_p = 2lp$ (p 为回波序数，l 为试样长度)变化而变的曲线如图 5.2.10 所示. 从该图可求出衍射损耗. 具体做法是：先根据试样的结构及声传播方向算出各向异性因子b. 如在立方晶系中，声波沿[100]方向传播时，可求得

$$b = [(c_{11} - c_{12} - 2c_{44})(c_{11} + c_{12})]/[2c_{11}(c_{11} - c_{44})].$$

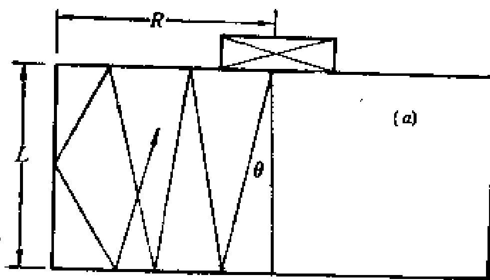


图 5.2.9(a) 声波在边墙反射图

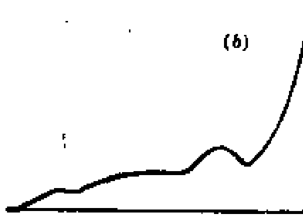


图 5.2.9(b) 回波花样中的衍射峰

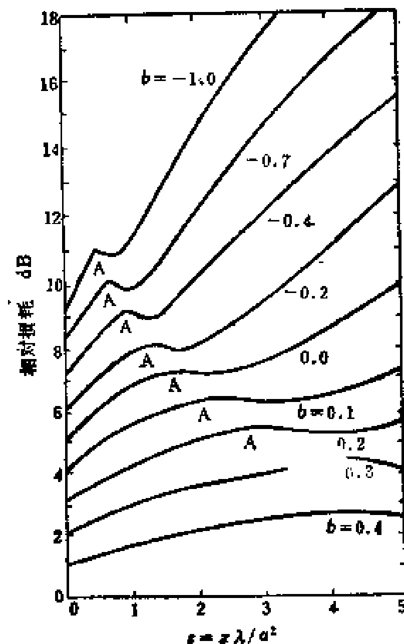


图 5.2.10 在纵波圆换能器各向异性因子 $b = -1 \sim 0.4$ 情况下，对应不同 s 的相对损耗值，$s = z\lambda/a^2$，$z = 2lp$

然后根据所取一对回波的序数 m，$n(n>m)$及其相应的声程 z_m和 z_n ($z_n = 2Ln$，L 为试样长度)算出

$$s_n = z_n/a^2/\lambda = 2nLv/a^2f \text{ 和 } s_m = z_m/a^2/\lambda = 2mLv/a^2f,$$

式中 s_n，s_m 称归一化距离，a 是换能器半径，v 是声速，f、λ 分别是声频和声波长. 根据 s_n 和 s_m

值及 b 值，可以在图 5.2.10 上求出相应的 $\mathrm{dB}(s_n)$ 和 $\mathrm{dB}(s_m)$，并且

$$\alpha_{Ld}=\frac{\mathrm{dB}(s_n)-\mathrm{dB}(s_m)}{2L(n-m)}, \tag{5.2.19}$$

α_{Ld} 是 n,m 次回波的单位长度的衍射损耗值. 同样可以得出单位时间的衍射损耗值

$$\alpha_{Td}=[\mathrm{dB}(s_n)-\mathrm{dB}(s_m)]v/2L(n+m). \tag{5.2.20}$$

如果实验测得的衰减值为 α_L'，则修正后的衰减值为

$$\alpha_L=\alpha_L'+\alpha_{Ld}. \tag{5.2.21}$$

如求衍射损耗的办法是忽略不同回波之间的衍射损耗的差别，仅用平均衰减率来计算，则衍射损耗为 $1\ \mathrm{dB}/(a^2/\lambda)$，即声波每行进 a^2/λ 距离，将有 1 dB 的衍射损耗. 由此可见声频越高，换能器半径越大则衍射损失越小.

(3) 试样"劈形效应"[28]

如果试样的两端面不严格平行，就会产生所谓"劈形效应". 在超声测量中，换能器是相位敏感的器件，实验中测得的电压是换能器在其整个面积上的总响应，因此，到达换能器的信号如位相发生变化将由于干涉而成为误差的来源. 当超声波在一个两端面不平行，有一小楔角 θ 的试样中传播时，它将在与底面有一定角度的方向反射(如图 5.2.11 所示)，并以该角度传到换能器上，结果在换能器表面的不同区域将检测到位相不同的波阵面. 这种误差源正比于频率的平方，因而测量频率越高对试样的平行度要求也越高.

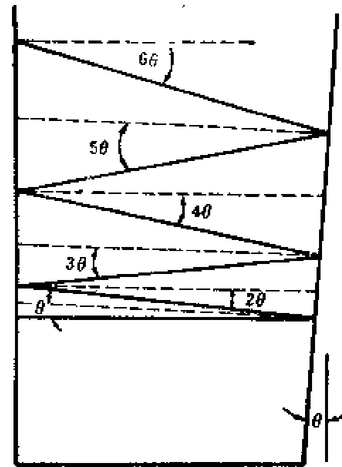


图 5.2.11 在劈形试样中的多次反射

下面简单考虑一下，声波在有小劈角 θ 的试样中传播的情况. 设试样长度为 L，声波频率为 f，波矢为 k. 考虑第 n 次回波，当它到达换能器时，换能器平面法线方向和平面波传播方向之间有一夹角

$$\phi=2n\theta, \tag{5.2.22}$$

在离换能器中心 x 处的位相变化为 $kx\phi$(假定 ϕ 很小). 如换能器的初始位移表示为

$$u(0,t)=\mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega t}, \tag{5.2.23}$$

而在回波后，位移变为

$$u(2nL,t)=\mathrm{e}^{\mathrm{i}(\omega t+k2nL+kx\phi)}. \tag{5.2.24}$$

换能器的平均位移

$$\bar{u}=S^{-1}\int_S u\mathrm{d}\sigma \tag{5.2.25}$$

S 为换能器的面积，$\mathrm{d}\sigma$ 为面积分元，整个积分在换能器平面上完成. 对圆形换能器，设其半径为 a，则

$$\bar{u}=(\pi a^2)^{-1}\int_{-a}^{a}\mathrm{e}^{\mathrm{i}(\omega t+k2nL)}\mathrm{e}^{\mathrm{i}2kn\theta x}2(a^2-x^2)^{1/2}dx. \tag{5.2.26}$$

由贝塞尔函数

$$J_m(z)=\frac{(z/2)^m}{\Gamma\left(m+\frac{1}{2}\right)\Gamma(1/2)}\int_{-1}^{1}(1-t^2)^{m-1/2}e^{izt}dt, \tag{5.2.27}$$

令 $t=x/a, z=2kan\theta, m=1$，则

$$J_1(z)=\frac{(z/2)}{a^2\Gamma(3/2)\Gamma(1/2)}\int_{-a}^{a}(a^2-x^2)^{1/2}e^{i2kn\theta x}dx. \tag{5.2.28}$$

由式(5.2.28)得

$$\frac{J_1(2kan\theta)}{kan\theta}=\frac{1}{\Gamma(3/2)\Gamma(1/2)}\frac{1}{a^2}\int_{-a}^{a}(a^2-x^2)^{1/2}e^{i2kn\theta x}dx. \tag{5.2.29}$$

由式(5.2.26)得

$$\frac{1}{2}\pi\bar{u}e^{-i(\omega t+2knL)}=\frac{1}{a^2}\int_{-a}^{a}(a^2-x^2)^{1/2}e^{i2kn\theta x}dx. \tag{5.2.30}$$

用 $\Gamma(1/2)=\pi^{1/2}$，$\Gamma(3/2)=\frac{1}{2}\pi^{1/2}$，可得

$$\bar{u}=\left[\frac{2J_1(2kan\theta)}{2kan\theta}\right]\sin(\omega t+2knL). \tag{5.2.31}$$

从式(5.2.31)知，回波的包迹是

$$2J_1(2kan\theta)/2kna. \tag{5.2.32}$$

由此可得出回波包迹花样在贝塞尔函数零处应完全干涉，这些零位置是 z 的函数．对于零劈角平面，波不存在扰动．图 5.2.12(a)是贝塞尔图．图 5.2.12(b)是振幅波式(5.2.32)因子所调制的回波花样．

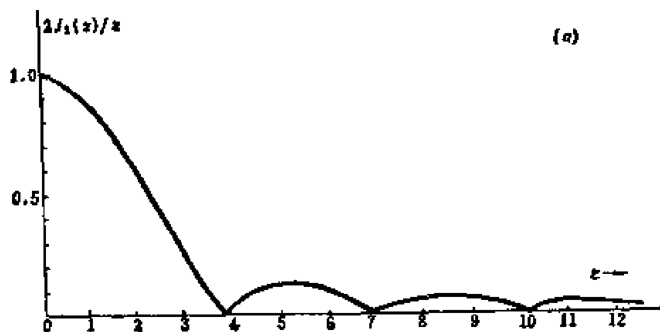


图 5.2.12(a) $2J_1(2kan\theta)/2kan\theta$ 图

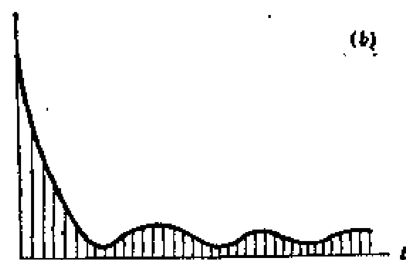


图 5.2.12(b) 回波图，包迹与(a)相近

如何从测量的衰减值中减去“楔形效应”．如果一个材料的实际衰减为零，但由于“楔形效应”引起一贝塞尔函数式的回波花样，其回波的第二个最大值在 $z=5.1$ 处，数值为 $z=0$ 处的第一个最大值的 0.13 倍；如果用 γdB 表示贝塞尔函数第二个极大和第一个极大之差，则

$$\gamma=-\log_e(0.13)=\log_e(7.7)=2.04\ \mathrm{Np}=17.7\ \mathrm{dB},$$

而每一个回波的衰减为 $\alpha=\gamma/n$，这里 n 是 z 从 0 到 5.1 之间出现的回波数．由于 $z=2kan\theta$．所以 $n=5.1/2ka\theta$，

$$\alpha=\gamma/n=(17.7/5.1)2ka\theta\approx 43.6fa\theta/v. \tag{5.2.33}$$

如令 $v=5\times10^5$ cm/s, $f=10^8$ Hz, $a=0.5$ cm, $\theta=4\times10^{-4}$ rad, 则由式(5.2.33)求得 $\alpha=$ 1.7dB/cm.

这种方法仅当试样本身衰减很小、在回波包迹中可观察到第二极大值才可适用. 如果试样的衰减较大时,仅有几个回波存在,这时楔形效应的影响将是不重要的.

(4) 其它因素引起的损耗

① 晶体的取向精度.

② 试样中的温度梯度

由于试样的密度和弹性系数是温度的函数, 如试样中存在温度不均匀, 必使密度和弹性常数分布不均匀,从而使声速不均匀分布,产生和楔形效应相同的影响. 此外, 试样中存在内部应变场或弹性系数"楔形"也会引起类似的损耗,如实验表明有位错处,材料的声速稍低于无位错材料. 由于位错分布不均匀就会造成弹性系数的不均匀,由此也会引起损耗.

2. 声速测量的修正

式(5.2.13)给出了 $n=0$ 的回波间隔时间 δ,为了提高精度,必须对 γ_R 进行修正.

(1) γ_R 的计算

对图 5.2.13 所示的测试装置,耦合层呈现的声阻抗 Z_d 可表示为

$$Z_d=\frac{jZ_1[(Z_1/Z_2)\operatorname{tg}k_1L_1+\operatorname{tg}k_2L_2]}{(Z_2/Z_1)-\operatorname{tg}k_1L_1\cdot\operatorname{tg}k_2L_2}, \tag{5.2.34}$$



图 5.2.13 耦合层声阻抗测试装置

Z_1, l_1, k_1 和 Z_2, l_2, k_2 分别为油脂和换能器的声阻抗、厚度和波矢. 在换能器共振频率时, $\operatorname{tg}k_2l_2=0$, 共振阻抗为

$$Z_{dR}=jZ_1\operatorname{tg}k_1l_1, \tag{5.2.35}$$

入射波声压 E_i 和反射波声压 E_b 之比为

$$E_b/E_i=(Z_d-Z_s)/(Z_d+Z_s). \tag{5.2.36}$$

将式(5.2.35)代入式(5.2.36)可得

$$E_b/E_i=-(1-jZ_1\operatorname{tg}k_1l_1/Z_s)/(1+jZ_1\operatorname{tg}k_1l_1/Z_s). \tag{5.2.37}$$

在共振频率时,位相变化 ν_R 为

$$\nu_R=-2\operatorname{tg}^{-1}Z_1\operatorname{tg}k_1l_1/Z_s \tag{5.2.38}$$

(2) 声场衍射的修正[20][26][21]

将圆片换能器粘贴于试样表面,向试样发射声波,随传播距离增加, 由于衍射而产生的附加

相角也增大. 传播时间的衍射修正量可由公式

$$\Delta t_D = [\phi(s_n) - \phi(s_m)]/2\pi f \tag{5.2.39}$$

给出，Δt_D 为两个回波间传播时间的衍射修正量，λ 为声波长，$s_n = z_n\lambda/a^2$ 为归一化距离，a 为换能器半径，$z_n = 2Ln$ 为声程，L 是试样长度，n, m 是回波序数，且 $n > m$，$\phi(s_m)$和 $\phi(s_n)$可由图 5.2.14 中查出，具体方法类似于图 5.2.10. 把根据 b，s_n，s_m 从图 5.2.10 上求得的 $\phi(s_n)$和 $\phi(s_m)$代入式(5.2.39)可求出衍射修正时间 ΔT_D，而真实传播时间

$$t = t' + \Delta T_D, \tag{5.2.40}$$

式中 t' 为实验所测得的时间，从式(5.2.39)可看出 ΔT_D 是和频率 f 有关的，且 f 越高 ΔT_D 越小，即频率越高衍射修正越小.

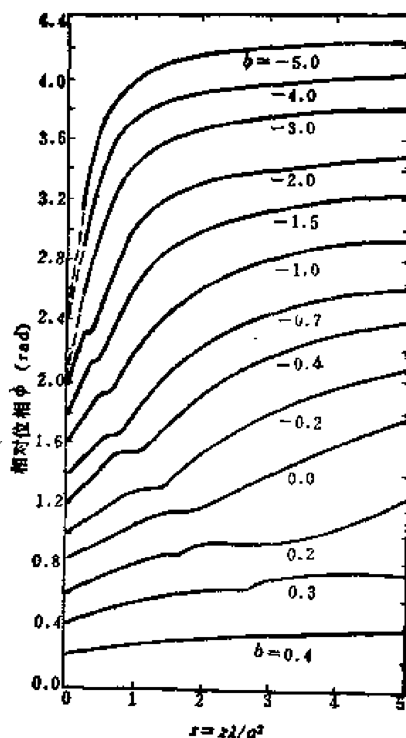


图 5.2.14 纵波，圆换能器在各向异性因子 b 为 $-5.0\sim0.4$ 时，声速修正中相对位相 ϕ 和 $s=\frac{z\lambda}{a^2}$ 的关系

5.2.4 实例与应用

1. 位错阻尼共振型损耗

5.1.3 小节已提到位错在外应力作用下作强迫振动而产生的损耗属阻尼共振型内耗，其共振频率一般在兆赫以上，而用波传播法测衰减系数的频率恰好在此范围，因此可以通过衰减系数 α 的测量，利用式(5.1.31)来研究位错阻尼共振型损耗.

在兆赫频率范围内，研究了铜单晶试样[27]对数减缩量 δ 和频率 f 的关系，(如图 5.2.15 所示)，测到了预期的共振峰，并发现温度升高，共振峰的频率向低频方向移动，这与弛豫型内耗峰

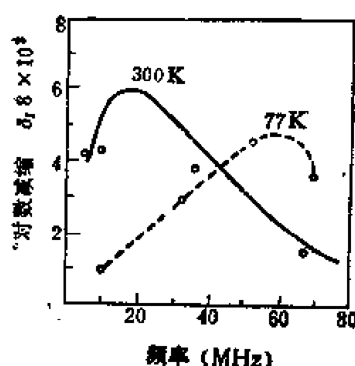


图 5.2.15 铜单晶对数减缩量 δ_f 随频率的变化

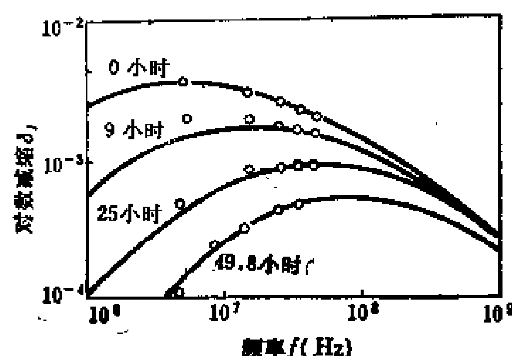


图 5.2.16 辐照对铜单晶的 δ-f 曲线的影响. 实线为理论曲线

的变化规律相反. 如果把铜单晶辐照后再测，发现共振峰向高频方向移动，这是由于辐照产生的空位或间隙原子可以钉扎位错，使位错长度 l 变短，而共振频率 ω_0 为$\frac{\pi}{l}\sqrt{c/A}$，因此共振频率提高，同时内耗值降低，如图 5.2.16 所示. 由于位错上的杂质浓度符合 Cotrell(柯垂耳)关系 $c=c_0e^{Q/kT}$(Q 是点缺陷和位错交互作用能)，因此温度升高，使点缺陷浓度降低，使位错段长度 l 变长而造成共振频率下降. 另一方面也可以用阻尼系数 B 和温度的关系来解释，有人认为阻尼是由位错和点阵热振动的交互作用所引起，即以声子散射的形式来消耗能量. 由此概念算出的动力学阻尼系数 B 和温度成正比关系，温度升高 B 增加，使 $d=B/A$ 也增大，当满足 $d\gg\omega_0$ 时，共振频率 $\omega_m=\omega_0^2/d$ 变小，因而共振的内耗极大值向低频方向移动. 从上面的实验结果可以看出 K-G-L 理论在高频范围是很成功的.

利用超声衰减系数的测量，不仅能研究位错的阻尼共振内耗，而且还可以研究位错的非线性损耗问题，即位错振动时发射出高次谐波.

2. 近二级相变的超声衰减(实验与解释)

物质在适当的温度或压力下，可以从一个相改变到另一个相，称为相变. 相变包括晶体结构的变化和晶体有序状态的变化. 通常相变分为两类：一级相变是热力学势(自由能、内能等)本身连续，而它们的一阶导数(如体积、熵、序参量如极化强度、磁化强度等)不连续，同时相变时会有体积变化和潜热. 二级相变指热力学势及其一阶导数连续，而二阶导数(如弹性系数、膨胀系数、比热、极化率等)不连续，因此相变时，对应二阶导数的物理量将发生跃变或有尖峰. 图 5.2.17 表示发生二级相变时，比热 c_p 和焓 h 在T_c附近的变化. λ型相变是一种序参量在临界点 T_c 附近随温度迅速变化的二级相变.

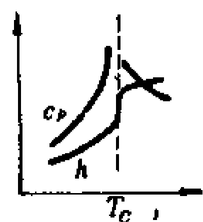


图 5.2.17 比热、焓与温度关系

Landau-Khalatnikov 关于 λ 相变的弛豫理论是平均场理论，没有考虑涨落的情形；后来出现了一些包含小涨落的修正理论，但基本点都是属平均场理论.

Landau 的自由能 F 对序参量 ξ 的展开式为

$$F(\xi,T)=F_0(T)+\frac{1}{2}a(T)\xi^2+\frac{1}{4}b\xi^4+\cdots, \tag{5.2.41}$$

其中 $a=\left(\frac{\partial^2 F}{\partial \xi^2}\right)_0=a'(T-T_0)$（在 T_0 附近）．另包含应变 e 的展开式为

$$F(\xi,T,e)=F(\xi,T)+\frac{1}{2}c_0e^2+F_c(\xi,e), \tag{5.2.42}$$

其中$\frac{1}{2}c_0e^2$ 是应变引起的弹性能，c_0 是弹性常数，而 F_c 是应变和序参量的互作用能：

$$F_c(\xi,e)=ge\xi+he\xi^2+ke^2\xi+\cdots, \tag{5.2.43}$$

其中哪一项出现、哪一项不出现决定于晶体的对称性．为了简单起见，此处只讨论 e 和 ξ 的一个分量．在超声应变场作用下，可用 $F_c(\xi,e)$ 来描述序参量 ξ 对应变 e 的响应，而 ξ 的改变又反作用于弹性系统产生附加应变，从而引起超声衰减．这里只讨论序参量与应变是线性耦合的情况，即$F_c=ge\xi$．从式(5.2.41)、式(5.2.42)和式(5.2.43)得到

$$\frac{\partial F}{\partial \xi}=ge+\left(\frac{\partial^2 F}{\partial \xi^2}\right)_e\delta\xi=ge+\frac{\delta\xi}{\chi}=0 \quad（平衡时），$$

$$\delta\xi=-\chi ge. \tag{5.2.44}$$

声应变诱致序参量的变化量 $\delta\xi$ 正比于序参量的感化率 χ，而 $\delta\xi$ 又对应力 σ 有贡献，从式(5.2.42)至式(5.2.44)可得

$$\sigma=\frac{\partial F}{\partial \xi}=c_0e+g\delta\xi=(c_0-g^2\chi)e=c_Te. \tag{5.2.45}$$

因 $\delta\xi$ 是平衡时的总变化量，$c_T=c_0-g^2\chi$ 即相当于完全弛豫模量，也称 $\omega=0$ 的静态弹性模量，又可写成如下形式：

$$c_T(\omega=0)=c_0-g^2\chi(0)=c_0(T-T_0-g^2/a'c_0)/(T-T_0), \tag{5.2.46}$$

后一等式用了 $\chi^{-1}(0)=\left(\frac{\partial^2 F}{\partial \xi^2}\right)_0=a'(T-T_0)$的关系式．对于二级相变，$T_0$ 是无应变(夹持态)时的转变温度，而无应力(自由态)时的转变温度应是

$$T_c=T_0+g^2/a'c_0.$$

从式(5.2.46)可以看出，当 $T\to T_c$ 相变点时，静态弹性模量 $c_T(\omega=0)\to 0$．

在$\omega\neq 0$，弛豫不完全的情况，Landau-Khalatnikov 假定序参量的响应是一弛豫过程，即

$$\mathrm{d}\xi/\mathrm{d}t=-\frac{1}{\tau}(\xi-\bar{\xi}), \tag{5.2.47}$$

τ 为弛豫时间，$c_T(\omega=0)$ 即完全弛豫弹性模量 M_R，c_0 为未弛豫弹性模量 M_u，因而

$$\Delta M=M_u-M_R=c_0-c_T(\omega=0)=\Delta c=g^2\chi(0),$$

代入滞性动力学模量公式，得

实部：
$$M_1(\omega)=M_R+\Delta M\frac{\omega^2\tau^2}{1+\omega^2\tau^2};$$

虚部：
$$M_2(\omega)=\Delta M\cdot\frac{\omega\tau}{1+\omega^2\tau^2}.$$

可求得动力学模量的色散关系式

$$c_T(\omega)-c_T(\omega=0)=g^2\chi(0)\frac{\omega^2\tau^2}{1+\omega^2\tau^2} \tag{5.2.48}$$

和超声衰减

$$\alpha_s(\omega)=\frac{\omega Q^{-1}}{2v_s}=\frac{\Delta c}{2v_s c_0}\cdot\frac{\omega^2\tau^2}{1+\omega^2\tau^2}=\frac{g^2\chi(0)}{2v_s c_0}\frac{\omega^2\tau}{1+\omega^2\tau^2}. \tag{5.2.49}$$

由 L-K 理论可以推出

$$\tau^{-1}=2a'L(T_c-T)\quad (T<T_c); \tag{5.2.50}$$

$$\tau^{-1}=a'L(T-T_c)\quad (T>T_c).$$

一般在超声频段，$\omega\tau\ll1$，从式(5.2.49)和式(5.2.50)可得

$$\alpha_s(\omega)=\frac{g\chi(0)}{2\rho v_s^3}\omega^2\tau\propto\omega^2|T-T_c|^{-\rho}. \tag{5.2.51}$$

在 T_c 附近出现 λ 形衰减峰，这与一般滞弹性弛豫峰不同，后者有 $\tau=\tau_0 e^{E/kT}$，峰值出现在 $\omega\tau=1$ 处，低温边$\omega\tau\gg1$，高温边 $\omega\tau\ll1$，改变频率，峰温要移动而峰高不变．而相变超声衰减峰在兆周范围，一般满足 $\omega\tau\ll1$，因 $\tau\propto|T-T_c|^{-1}$，极大值在 T_c 处不受频率影响，而 α 峰高正比于频率的平方．$NaNO_2$ 和 KDP 晶体均证实了这些结论．图 5.2.18 是 KDP 晶体的 α-ω^2 关系，用测出的声速与 α_s 的数据代入式(5.2.48)和式(5.2.49)可求得 τ-$|T-T_c|^{-1}$ 的关系，如图 5.2.19所示[28]．

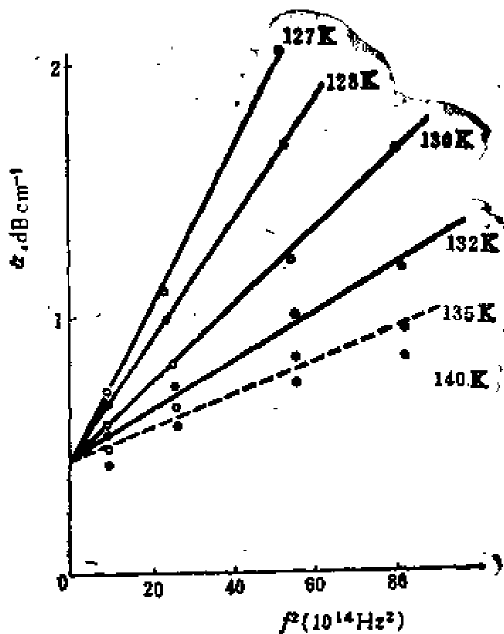


图 5.2.18 KDP 在 T_c 附近的衰减 $\alpha_s\propto$频率平方(f^2)

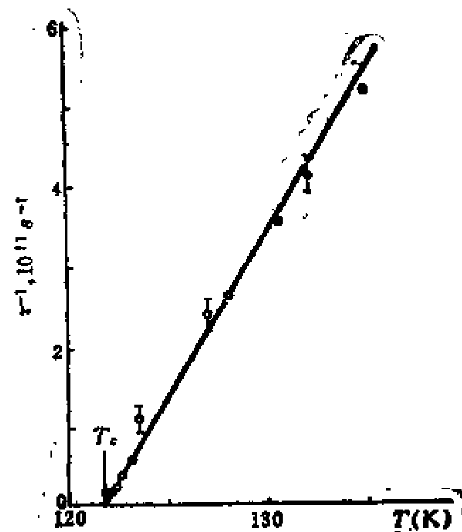


图 5.2.19 KDP 动力学特征弛豫时间 τ 与温度 T 的关系

(3) 应用

超声衰减和声速测量在固体物理方面的应用是多方面的，前述的所有可能引起超声衰减和声速变化的物理过程，如缺陷组态、声子-声子互作用、声子与自旋互作用、相变、非晶态的两能级

系统(TLS)、超导能隙等都可以用超声衰减和声速测量来加以研究(限于篇幅这里不作具体介绍,读者可查阅有关文献[22,23]);此外,它在工业上也有广泛应用[24]。

参考书目

冯端,王业宁,丘第荣,《金属物理》,下册,科学出版社(1975),第十三章.

A. S. Nowick and B. S. Berry, *Anelastic Relaxation in Crystalline Solids*, Academic Press, New York and London(1972).

R. De. Batist, *Internal Friction of Structure Defects in Crystalline Solids*, (1972).

R. Truell, C. Elbaum and B. B. Chick, *Ultrasonic methods in Solid State Physics*, Academic Press, New York, (1969).

Peter D. Edmonds, *Methods of Experimental Physics*, Vol. 19, 〈*Ultrasonic*〉, Academic Press, London, (1981).

参考文献

[1] T. S. Kê(葛庭燧), *Phys. Rev.*, **71** (1947), 533.

[2] C. Wert, *Acta Met.*, **2** (11954), 361.

[3] J. Woirgard, Y. Sarrazin, H. Chaumet, *Rev. Sci.* Instr., **48** (1977), 1322.

[4] 文亦汀,王力田,杜家驹,第一届全国固体内耗学术会议论文摘要集,10月(1984),175(合肥)。

[5] W. W. Scott, and R. K. Maccrne, *Rev. Sci. Instr.*, **39** (1968), 821

[6] K. K. Kim, and A. S. Nowick, *J. Phys. c: Solid State Physics*, **10** (1977), 609.

[7] J. Marx, *Rev Sci. Instr.*, **22** (1951), 503.

[8] W. H. Robinson, S. H. Carpenter, and T. L. Tallon, J. Appl. Phys., **45** (1974), 1975.

[9] A. S. Nowick, *Internal Friction in Metals, Progr. Met. Phys.*, **4** (1953).

[10] A. Seeger, *J. de Physique*, **42** (1981), c5-201.

[11] A Seeger, T. S. Kê(葛庭燧), *Z. Metallk.*, **73** (1982), 1.

[12] A. Granato, and K. Lücke, *J. Appl. Phys.*, **27** (1956), 583.

[13] Wang Yening(王业宁), Shen Huimin, Xu Ziran, Zhu Jinsong, Zou Yifen, Zhang Zhifang and Yang Zhaojin, *ICIFUAS-7, J. de Phys.*, **42** (1981), c5-1049.

[14] 朱劲松、王业宁、沈惠敏, *J. de Phys.*, **44** (1983), c9-235.

[15] T. S. Kê, *Phys. Rev.*, **78** (1950), 420.

[16] A. S. Nowick, and W. R. Heller, *Adv. Phys.*, **14** (1965), 101.

[17] R. L. Roderick and R. Truell, *J. Appl. Phys.*, **23** (1952), 267.

[18] J. E. May, Jr., *IRE Nat. Conv. Rec.*, **6** (1958), 134.

[19] E. P. Papadakis, *J. Appl. Phys.*, **35** (1964), 1474.

[20] H. J. McSkimin, *J. A. S. A.*, **33** (1961), 12.

[21] E. P. Papadakis, *Physical Acoustics*, Vol. XII (1976), pp. 277-374.

[22] W. P. Mason, and R. N. Thurston, *Physical Acoustics*, Academic Press, New York.

[23] 章肖融,《量子声学》,南京大学讲义(1982).

[24] E. P. Papadakis, *J. A. S. A.*, **40** (1966), 863.

[25] 吴贵玉、陆珍珍,脉冲回波重合法精密测量超声声速的仪器,中国机械工程学会无损检测学会第二届年会

论文(1981),北戴河.
陆珍珍、吴贵玉，超声延迟线材料的延迟时间及其温度系数的精密测量，第三届全国声学学术会议论文(1982),上海.
[26] R. Truell, *J. A. S. A.*, **35**(1963), 1382.
[27] G. Alers, and D. O. Thompson, *J. Appl. Phys.*, **31**(1960), 945.
[28] C. W. Garland, and D. B. Novotny, *Phys. Rev.*, **177**(1969), 971.

第六章　半导体的电学测量

孙恒慧
(复旦大学物理系)

随着半导体科学技术的发展,半导体的检测与分析技术亦不断发展,它已从单纯测量半导体材料的电阻率、载流子浓度、霍耳系数、迁移率和少数载流子寿命等一些较常用的特征参数,逐步发展到测量半导体的各种物理性能,例如半导体深能级中心参数测试、半导体界面参数及性能测试等,并使用了各种复杂精密仪器. 这是半导体科学技术发展中的一个重要部分. 这些实验技术不仅可以用来对半导体材料性能进行全面的检测,它们本身也是半导体物理的一个组成部分. 半导体的电学测量是半导体的检测与分析中的一个部分,它是将一些通用的测量仪器按照需要用不同方法联接后,对半导体材料的各种电学性能进行测试. 这里涉及的测试方法很多,不能一一介绍[1],本章只选择四种最常用的方法作详细介绍. 它们是:①直线四探针法测电阻率,②光电导衰退法测量少数载流子寿命,③用深能级瞬态谱(DL TS)测量深能级中心的参数,④用准静态法测量界面态密度的能量分布.

§6.1　电阻率的测量——直线四探针法

对某一种半导体材料而言,在一定温度下它的导电能力主要由掺杂浓度决定,而掺杂浓度可由电阻率计算得到,也可由电阻率-掺杂浓度的曲线中查得,还可用霍耳效应和 C-V 技术直接测出. 另外不同的半导体器件要求不同电阻率的材料,在半导体器件设计中,材料的电阻率是一个重要参数. 因此在检测半导体材料时,首先遇到的要求是测准电阻率. 目前最常用的电阻率测量方法为直线四探针法,测量范围为 $10^{-3}\sim10^{4}\ \Omega\cdot\mathrm{cm}$. 该方法原理和设备简单,数据处理方便,测量时通常材料是非破坏性的,因此为工厂和科研单位广泛使用. 若要精确测量电阻率,则常用二探针法,但二探针法的样品要切割成规则形状. 上述二个方法均只能测量均匀材料的电阻率,若要测量非均匀掺杂样品的电阻率分布和杂质分布,则需用扩展电阻探针法. 扩展电阻探针法近年来受到各方面的重视,有兴趣者可参阅文献[2].

6.1.1　基本原理

在半无穷大的均匀试样上,有四根等间距为 S 的探针排列成一直线如图 6.1.1 所示. 由恒流源向外面二根探针 1,4 通入小电流 I,测量中间两根深针 2, 3 的电位差 V,则由 V,I,S 值可求得样品的电阻率 ρ.

当电流 I 由探针 1 流入样品时,若将探针与接触处看成点电源,如图 6.1.2 所示,则等势面是

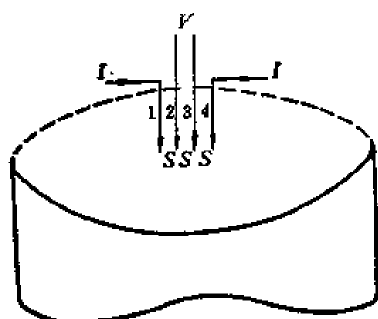


图 6.1.1 直线四探针

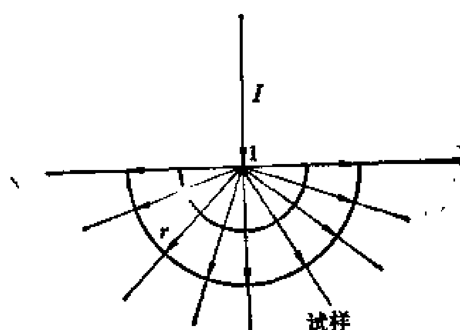


图 6.1.2 点电源的半球等势面

以点电源为中心的一系列半球面. 因此,在距离探针 r 处的电流密度为

$$J=\frac{I}{2\pi r^2}. \tag{6.1.1}$$

由微分欧姆定律 $J=E/\rho$ 可得出距离探针 r 处的电场强度 E 为

$$E=\frac{I\rho}{2\pi r^2}. \tag{6.1.2}$$

由于 $E=-\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}r}$ 而且 $r\to\infty$ 时,$V\to 0$, 则在距离探针 r 处的电位 V 为

$$V=\frac{I\rho}{2\pi r}. \tag{6.1.3}$$

同理当电流由探针 4 流出样品时,在 r 时的电位为

$$V=-\frac{I\rho}{2\pi r}. \tag{6.1.4}$$

用直线四探针法测量电阻率时,电流 I 从探针 1 流入,探针 4 流出. 根据电位叠加原理, 探针 2,3 处的电位可分别写成

$$V_2=\frac{I\rho}{2\pi}\left(\frac{1}{S}-\frac{1}{2S}\right), \tag{6.1.5}$$

$$V_3=\frac{I\rho}{2\pi}\left(\frac{1}{2S}-\frac{1}{S}\right). \tag{6.1.6}$$

因此探针 2,3 间的电位差

$$V=V_2-V_3=\frac{I\rho}{2\pi S}, \tag{6.1.7}$$

即

$$\rho=2\pi S\frac{V}{I}. \tag{6.1.8}$$

式(6.1.8)是直线四探针法测量电阻率的基本公式,它要求试样为半无穷大,且半导体各边界与探针的距离远大于探针的间距. 实际上当试样的厚度及任一探针与试样最近边界的距离至少大于四倍探针间距时, 即可以认为已满足上述要求. 当此条件不满足时就需进行边界条件的修正,此时电阻率的计算公式为

$$\rho=2\pi S\frac{V}{I}\cdot\frac{1}{B}. \tag{6.1.9}$$

式(6.1.9)中 B 为修正因子，各种边界条件的 B 值，已发表于文献[3],[4]，并列成表格以便于查对．现将测量电阻率时常遇到的三种情况的修正因子列出．

1. 薄试样的修正(试样厚度为 d，试样四周为绝缘介质)

表 6.1.1 薄试样的修正因子

$\frac{S}{d}$	B	$\frac{S}{d}$	B	$\frac{S}{d}$	B
0.1	1.0009	0.6	1.1512	1.2	1.7329
0.2	1.0070	0.7	1.2225	1.4	1.9809
0.3	1.0227	0.8	1.3062	1.6	2.2410
0.4	1.0511	0.9	1.4008	1.8	2.5083
0.5	1.0939	1.0	1.5045	2.0	2.7799
				2.5	3.4671

2. 薄试样及四探针平行试样边界且探针至边界的距离 L 与探针间距 S 相比拟时的修正因子(样品四周为绝缘介质)

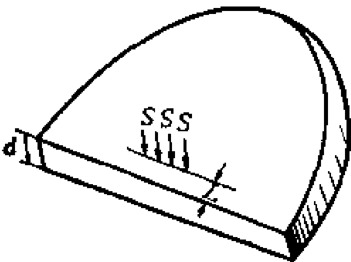


图 6.1.3 薄试样及四探针平行于试样边界时情况

表 6.1.2 薄试样及四探针平行于试样边界时的修正因子

S/d \ B \ L/S	0	0.1	0.2	0.5	1.0	2.0	5.0	10.0
0.0	2.000	1.9661	1.8764	1.5198	1.189	1.0379	1.0026	1.004
0.1	2.002	1.97	1.88	1.52	1.19	1.040	1.004	1.0017
0.2	2.016	1.98	1.89	1.53	1.20	1.052	1.014	1.0094
0.5	2.188	2.15	2.06	1.70	1.35	1.176	1.109	1.0977
1.0	3.009	2.97	2.87	2.45	1.98	1.676	1.534	1.512
2.0	5.560	5.49	5.34	4.61	3.72	3.104	2.838	2.795
5.0	13.863	13.72	13.32	11.51	9.28	7.744	7.078	6.969
10.0	27.726	27.43	26.71	23.03	16.58	15.49	14.156	13.938

3. 薄试样及四探针与试样边界垂直且最边缘探针离边界距离 L 与 S 相比拟时的修正因子(样品四周为绝缘介质).

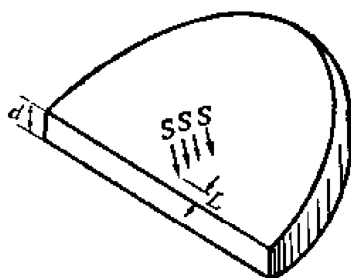


图 6.1.4 薄试样及四探针垂直于试样边界时情况

表 6.1.3 薄试样及四探针垂直于试样边界时的修正因子

B \ L/S S/d	0	0.1	0.2	0.5	1.0	2.0	5.0	10.0	∞
0.0	1.4500	1.3330	1.2555	1.1333	1.0595	1.0194	1.0028	1.0005	1.0000
0.1	1.4501	1.3331	1.2556	1.1335	1.0597	1.0198	1.0035	1.0015	1.0009
0.2	1.4519	1.3352	1.2579	1.640	1.0637	1.0255	1.0107	1.0084	1.0070
0.5	1.5289	1.4163	1.3476	1.2307	1.1648	1.1263	1.1029	1.0967	1.0939
1.0	2.0325	1.9255	1.8526	1.7294	1.6380	1.5690	1.5225	1.5102	1.5045
2.0	3.7236	3.5660	3.4486	3.2262	3.0470	2.9090	2.8160	2.7913	2.7799
5.0	9.2815	8.8943	8.6025	8.0472	7.5991	7.2542	7.0216	6.9600	6.9315
10.0	18.5630	17.7886	17.2050	16.0949	15.1983	14.5083	14.0431	13.9199	13.8629

6.1.2 实验装置

整个实验装置如图 6.1.5 所示,主要为三部分:①四探针装置,②恒电流源,③电压测量仪器.

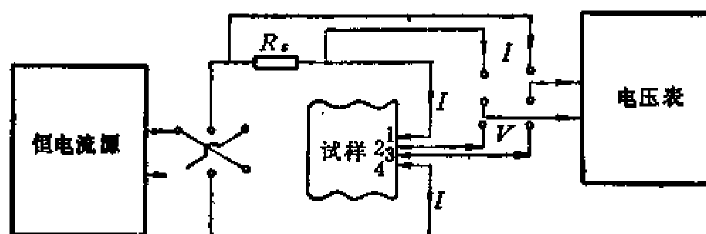


图 6.1.5 四探针法实验装置方块图

对于某一特定的四探针装置,式(6.1.9)中的探针间距 S 应为常数,但通常发现式(6.1.9)的主要误差是由于探针间距的游移所引起的,因此设计四探针装置时首先要求四根探针的位置尽量固定,使探针间距的游移度小,而能保持某一精确的数值(一般为 1 毫米左右). 同时要求对每一根探针提供适当的负载,使探针与试样间的接触电阻减到最小. 探针常采用钨针,针尖的曲率

半径为 25～50μm. 探针的负载量取决于被测材料和探针尖端的直径，一般每根探针的负载为 100～200g 重.

恒电流源能提供 10^{-2}～10^{2} mA 的电流，且连续可调，恒流源输出的电流数值不随负载电阻的变化而变化. 目前常用运算放大器来构成恒电流源. 图 6.1.5 中的标准电阻 R_s 是用来测量试样的电流值，电压测量仪器可用电位差计或数字电压表.

6.1.3 实验方法

1. 电阻率测量

由式(6.1.9)可知若选择电流

$$I=\frac{2\pi S}{B}\times 10^{-n}, \tag{6.1.10}$$

则探针 2,3 间的电位差读数 $V\times 10^{n}$ 即为试样的电阻率. 选择较大的试样电流，可以使电压测量方便和精确，但太大会引起样品局部加热式有非平衡载流子的注入. 试样电流必须选择在一定的范围内，在这范围内测得的样品电阻率是不受样品电流值的影响. 已求得不同电阻率的试样，通过电流值的大致范围如表 6.1.4 所示.

表 6.1.4 不同电阻率试样的测量电流范围

ρ(Ω·cm)	I(A)
<0.012	10^{-1}
0.08～0.6	10^{-2}
0.4～60	10^{-3}
40～1200	10^{-4}
>800	10^{-5}

2. 掺杂浓度测量

半导体电阻率的温度系数较大，当试样温度由 23°C升高到 28°C时，其电阻率大约增加 4%. 为了便于比较除了必需给出测量电阻率时的样品温度外，这里还需注意二点：①用四探针法测量试样电阻率时，需按表 6.1.4 选择电流，避免电流过大在试样中产生温度梯度；②需待试样温度达到平衡后方可以进行测量.

图 6.1.6 和图 6.1.7 为 23°C时硅的电阻率线性温度系数 C_T 与电阻率的关系曲线[5]，电阻率线性温度系数 C_T 为

$$C_T=\frac{1}{\rho}\cdot\frac{d\rho}{dT}\bigg|_{T_0} \tag{6.1.11}$$

测得某一室温时的电阻率 ρ 后，由图 6.1.6 和图 6.1.7 查得对应的电阻率线性温度系数 C_T(近似认为 C_T 在 300 K 附近为常数）再由下式换算成 300°C时的电阻率 ρ_{300}:

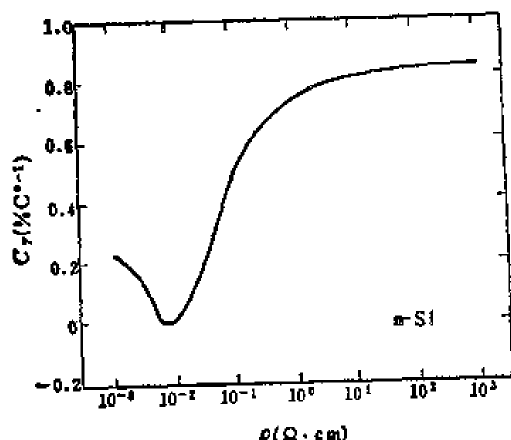


图 6.1.6 n-Si 的 C_T-ρ 的关系曲线

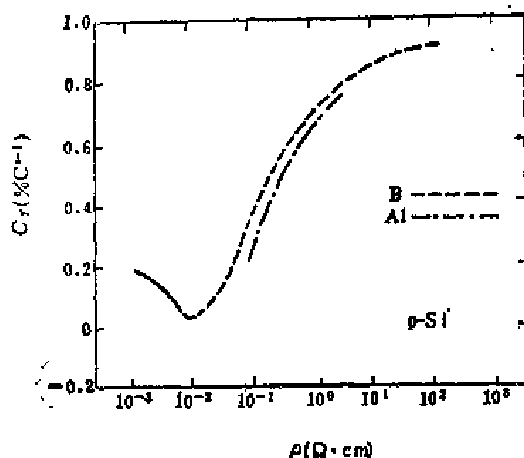


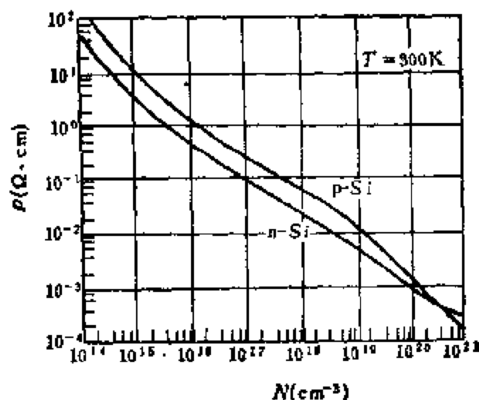
图 6.1.7 p-Si 的 C_T-ρ 的关系曲线

$$\rho=\rho_{300}[1+C_T(T-300)] \tag{6.1.12}$$

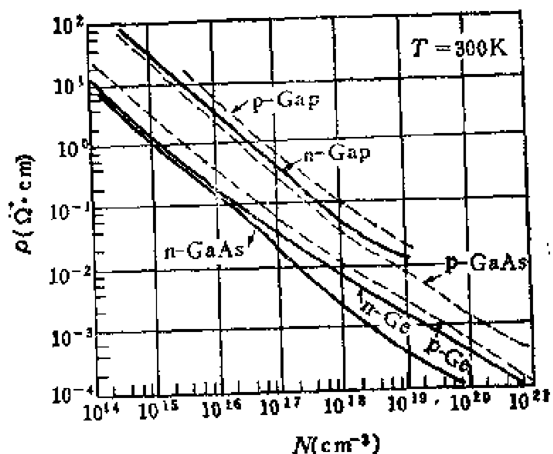
或

$$\rho_{300}=\rho[1-C_T(T-300)]. \tag{6.1.13}$$

知道 300 K 时的电阻率 ρ_{300}，则可由图 6.1.8 的电阻率与掺杂浓度的关系曲线中查得掺杂浓度.



(a) Si 的电阻率与掺杂浓度的关系曲线



(b) Ge, GaAs 和 GaP 的电阻率与掺杂浓度的关系曲线

图 6.1.8 电阻率与掺杂浓度的关系曲线

3. 其它注意事项

(1) 对于高阻样品，由于光电导效应及探针与半导体接触产生的光生伏特效应，均可严重影响电阻率的测量，因此样品需避免光照.

(2) 为了避免在探针接触处注入少数载流子，将待测试样的表面用金刚砂粗磨或喷砂处理，增加试样的表面复合速度.

6.1.4 应用

1. 用四探针法可以测量硅单晶锭、硅片或其它半导体的电阻率. 测量前先用金刚砂研磨试样表面，然后进行测量，观察试样电流、光照对测试结果的影响. 并根据试样大小及测试部位对

计算结果进行适当的修正，最后根据试样的温度由式(6.1.13)计算出300 K时的电阻率，并查出掺杂浓度.

2. 在半导体器件的生产中，常用直线四探针法来测量晶片扩散层的薄层电阻（又名方块电阻）$R_{\square}$. 当扩散层的厚度 $x_j<0.5S$ 时，且晶片面积相对于探针间距可看作无穷大时，试样薄层电阻为

$$R_{\square}=\frac{\pi}{\ln 2}\cdot\frac{V}{I}\approx 4.53\frac{V}{I}. \tag{6.1.14}$$

在实际工作中已将薄层电阻、结深（即 x_j）、衬底浓度、表面杂质浓度的关系绘制成图表，因此测得 $R_{\square}$, X_j 及衬底浓度后，便可查得扩散层的表面杂质浓度.

§6.2 少数载流子寿命的测量——光电导衰退法

处于热平衡状态的半导体，它们的载流子浓度值是一定的，并被称为平衡载流子浓度. 当有外界条件作用于半导体时，例如用光照射半导体时，则载流子浓度将偏离平衡值，这部分比平衡状态多出来的过量载流子称为非平衡载流子，这时半导体处于非平衡状态. 用光照射半导体时，光子能量被价带中的一个电子所吸收，电子就被激发到导带并在价带中产生一个空穴，使半导体产生非平衡载流子. 当半导体不存在陷阱时，非平衡载流子中的电子和空穴浓度总是相等的. 产生非平衡载流子的过程称为载流子的注入，上例为用光注入方法产生非平衡载流子. 在n型半导体中电子称为多数载流子，空穴称为少数载流子；p型半导体则相反. 一般情况下，注入的非平衡载流子浓度 Δn 和 Δp 较平衡时的多数载流子浓度 n_0（或 p_0）小得多，对n型半导体而言为

$$\Delta n\ll n_0,\quad \Delta p\ll n_0,$$

满足这个条件的称为小注入. 当外界条件取消后，例如当光照结束后，非平衡载流子通过复合将逐渐消失，使半导体最后恢复平衡状态. 非平衡载流子的平均生存时间称为非平衡载流子的寿命[6]，即使在小注入条件时，非平衡少数载流子浓度 Δp 可以比平衡时的少数载流子浓度 p_0 大得多，因此非平衡少数载流子所起的作用要比非平衡多数载流子重要，非平衡载流子的寿命亦常称为非平衡少数载流子的寿命.

目前最常用的半导体材料为锗和硅，由于这些材料的制备工艺较成熟，它们的少数载流子寿命可以达到几百微秒以上. 用不同工艺制备同一种材料，它们的少数载流子寿命能相差几个数量级，因此常用少数载流子寿命的大小来反映锗和硅晶体的纯度和完整性. 少数载流子寿命还对半导体器件一些参数如开关速度、电流增益等有着直接的影响，少数载流子寿命愈短，开关二极管和晶体管的开关速度愈快. 为了达到这个目的，常在硅中扩散金，用金的浓度来控制少数载流子寿命. 当金的浓度由 $10^{14}/\mathrm{cm}^3$ 增加到 $10^{17}/\mathrm{cm}^3$ 时，少数载流子寿命可以由μs量级降低至ns量级如图6.2.1. III-V族化合物半导体材料的少数载流子寿命均较短，约10～100ns量级.

测量少数载流子寿命的方法很多，其中最常用的是光电导衰退法，其次是表面光电压法[7]. 对于少数载流子寿命较短的砷化镓等III-V族化合物半导体材料亦可采用光磁电效应法[8]，在

pn 结器件中的少数载流子寿命可用二极管的反向恢复时间法来测量．光电导衰退法和表面光电压法已被美国材料测试学会(ASTM)列为少数载流子寿命的标准测试方法[8]，美国材料测试学会所指的光电导衰退法是直流光电导衰退法．最近还发展了高频光电导衰退法及微波光电导衰退法．这三个方法的基本原理和数据处理均相同，只是对试样中非平衡载流子衰退过程所用的检测技术不同而已．直流光电导衰退法的原理简单明了，测试方便迅速，是测试锗硅中少数载流子寿命的常用方法

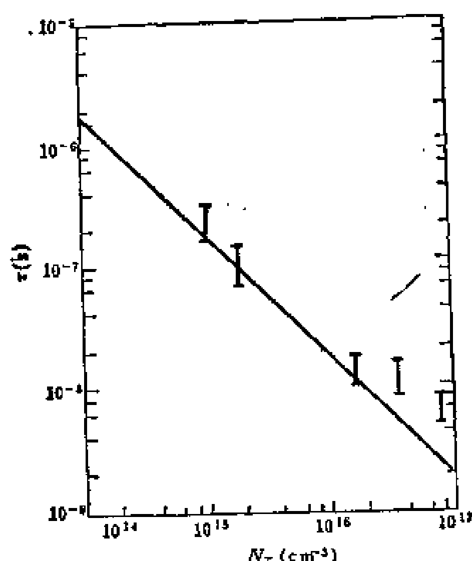


图 6.2.1 少数载流子寿命与金浓度的关系图

6.2.1 基本原理

用光注入的方法可以在半导体内产生非平衡载流子，若采用光子能量略大于禁带宽度的光照射样品，且光在半导体中的吸收系数比较小，及非平衡载流子在半导体表面被复合的部分可以忽略，则非平衡载流子在半导体内可看作均匀分布．在 $t=0$ 时对 n 型试样停止光照射，则这些非平衡载流子将通过复合而逐渐消失．单位时间单位体积内非平衡载流子浓度 Δp 的减少为 $-\frac{\mathrm{d}\Delta p}{\mathrm{d}t}$．设少数载流子寿命为 τ_p，则 $\frac{1}{\tau_p}$ 为单位时间内非平衡载流子复合的几率，$\frac{\Delta p}{\tau_p}$ 为复合率，因此

$$-\frac{\mathrm{d}\Delta p}{\mathrm{d}t}=\frac{\Delta p}{\tau_p}. \tag{6.2.1}$$

小注入时，少数载流子寿命 τ_p 为一常数，式(6.2.1)的解为

$$\Delta p(t)=\Delta p(0)\exp\left(-\frac{t}{\tau_p}\right), \tag{6.2.2}$$

$\Delta p(0)$ 为 $t=0$ 时即光照刚结束时的非平衡少数载流子浓度．由式(6.2.2)可知光照结束后非平衡少数载流子浓度随时间作指数衰减，少数载流子寿命愈短，非平衡少数载流子浓度衰减愈快．

图 6.2.2 所示的 $2a\times2b\times2c$ 的矩形样品中，光注入产生的非平衡载流子引起试样电导的变化为 ΔG，在小注入时，试样电阻变化 ΔR 与 ΔG 的关系为

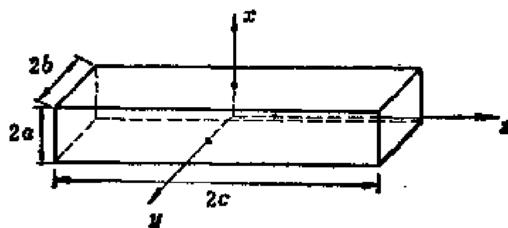


图 6.2.2 矩形样品

$$\Delta R=-R^2\Delta G. \tag{6.2.3}$$

若在试样中通一恒定电流 I，则光照结束后试样两端电压变化为 ΔV_{pc}:

$$\Delta V_{pc}=I\Delta R=-IR^2\Delta G\approx-IR_0^2\Delta G, \tag{6.2.4}$$

R_0 是试样无光照时的电阻，此时试样两端的电压降为 $V_0=IR_0$，因此式(6.2.4)可改写为

$$\Delta V_{pc}=-V_0R_0\Delta G. \tag{6.2.5}$$

在理想情况下，非平衡少数载流子在试样内均匀分布，

则
$$\Delta G=\frac{2ab}{c}q(\mu_n+\mu_p)\Delta p(0)\exp\left(-\frac{t}{\tau_p}\right), \tag{6.2.6}$$

式中 q 为电子电荷，μ_n 和 μ_p 分别是电子和空穴的迁移率，将式(6.2.6)代入式(6.2.5)得

$$\Delta V_{pc}(t)=\Delta V_{pc}(0)\exp\left(-\frac{t}{\tau_p}\right). \tag{6.2.7}$$

光照结束后，由于非平衡少数载流子的浓度随指数衰减，使试样两端的电压变化亦随指数衰减. 由实验测出 $\Delta V_{pc}(t)$ 的指数衰减曲线，即可求得少数载流子的寿命.

在实际情况中，非平衡载流子在样品表面被复合的部分不能忽略，因此非平衡载流子的消失过程是由体内和表面二部分的复合过程所决定，此时可用有效寿命 τ_{eff} 来反映上述二过程：

$$\frac{1}{\tau_{eff}}=\frac{1}{\tau_p}+\nu_s, \tag{6.2.8}$$

其中 τ_p 为由体内复合过程所决定的少数载流子的体寿命，$\frac{1}{\tau_p}$为非平衡载流子在体内复合的几率，ν_s 为非平衡载流子在表面复合的几率. 当非平衡载流子在试样表面存在一定的复合几率时，表面的载流子浓度将低于体内而形成的浓度梯度，使载流子向表面扩散，这样体内非平衡载流子浓度的分布将不再是均匀的. 由此可知，非平衡少数载流子在表面复合的几率 ν_s 应与非平衡少数载流子扩散到表面的速率有关. 下面推导 ν_s 的具体表达式，为方便起见先考虑在试样的 y 和 z 方向非平衡载流子可近似看作均匀分布，而在 x 方向非平衡载流子分布不均匀的片状试样，即样品的 $2b$、$2c\gg 2a$，只需考虑与 x 方向垂直的表面的表面复合几率，则一维情况时的连续方程式为

$$\frac{\partial\Delta p}{\partial t}=-\frac{\Delta p}{t_p}+D_p\frac{\partial^2\Delta p}{\partial x^2}, \tag{6.2.9}$$

D_p 为空穴的扩散系数. 若Δp 随时间变化在试样内各处相同，且Δp 在 x 方向的分布函数与时间无关，则式(6.2.9)的解可写成分离变量形式：

$$\Delta p(x,t)=B_0\cos(\gamma x)\exp(-\beta t), \tag{6.2.10}$$

式中 B_0,β,γ 为常数. 按图(6.2.2)的坐标，可求得有表面复合时试样的电导变化为

$$\Delta G(t)=\frac{bq(\mu_n+\mu_p)}{c}\int_{-a}^{a}\Delta p(x,t)\,\mathrm{d}x=\Delta G(0)\exp(-\beta t). \tag{6.2.11}$$

由式(6.2.5)可知，此时试样两端的电压变化$\Delta V_{pc}(t)$仍为指数曲线，但衰减常数改为 β：

$$\Delta V_{pc}(t)=\Delta V_{pc}(0)\exp(-\beta t), \tag{6.2.12}$$

将式(6.2.12)与式(6.2.7)及式(6.2.8)对照可知：

$$\beta=\frac{1}{\tau_{eff}}. \tag{6.2.13}$$

将式(6.2.10)代入式(6.2.9)可得

$$\gamma^2=\frac{\left(\beta-\frac{1}{\tau_p}\right)}{D_p} \tag{6.2.14}$$

或 $$\frac{1}{\tau_{eff}}=\frac{1}{\tau_p}+\gamma^2 D_p \tag{6.2.15}$$

γ 等常数可由试样的边界条件决定，边界条件为：

当 $x=a$ 时， $$-D_p\frac{d\Delta p}{dx}=S_p\Delta p; \tag{6.2.16}$$

当 $x=-a$ 时， $$D_p\frac{d\Delta p}{dx}=S_p\Delta p; \tag{6.2.17}$$

S_p 为试样的表面复合速度，由上二式及式(6.2.10)可得

$$\gamma D_p\tan(\gamma a)=S_p. \tag{6.2.18}$$

令 $$\eta=\gamma a, \tag{6.2.19}$$

则式(6.2.18)可改写为

$$\tan\eta=\frac{aS_p}{\eta D_p}, \tag{6.2.20}$$

其中 a,S_p,D_p 均为已知的某一定值. 式(6.2.20)的 η 解有无穷多个. 设在 $n\pi$ 和 $\left(n+\frac{1}{2}\right)\pi$ 间的 η 解为 η_n：

$$n\pi<\eta_n<\left(n+\frac{1}{2}\right)\pi. \tag{6.2.21}$$

相应可以得到无穷多的 γ 值，代入式(6.2.14)可得到无穷多的 β 值，则光电导衰退曲线亦由许多的指数曲线叠加而成. γ 大时 β 亦大，对应的指数曲线衰减亦快，即 β 大的指数曲线仅对光电导衰退曲线的起始部分有影响. 由式(6.2.21)可知 η_n 较 η_0 至少大二倍以上，因此决定光电导衰退过程主要是 η_0 项. 当试样的表面复合速度不可忽略时，除去光电导衰退曲线的起始部分，则其余部分仍为单一的指数曲线，衰减常数为 $\frac{1}{\tau_{eff}}$：

$$\frac{1}{\tau_{eff}}=\frac{1}{\tau_p}+\frac{\eta_0^2 D_p}{a^2}, \tag{6.2.22}$$

对于二维情况即 $a\approx b, c\gg a,b$ 的矩形试样时，亦可得到类似结果为

$$\frac{1}{\tau_{eff}}=\frac{1}{\tau_p}+D_p\left[\frac{\eta_0^2}{a^2}+\frac{\zeta_0}{b^2}\right], \tag{6.2.23}$$

其中 $$\tan\eta_0=\frac{aS_p}{\eta_0 D_p}, \tag{6.2.24}$$

$$\tan\zeta_0=\frac{bS_p}{\zeta_0 D_p}, \tag{6.2.25}$$

$$\gamma_s=D_p\left[\frac{\eta_0^2}{a^2}+\frac{\zeta_0}{b^2}\right]. \tag{6.2.26}$$

当表面复合速度 S_p 很小时，$\tan\eta_0\approx\eta_0, \tan\zeta_0\approx\zeta_0$，

$$\frac{1}{\tau_{eff}}=\frac{1}{\tau_p}+S_p\left(\frac{1}{a}+\frac{1}{b}\right). \tag{6.2.27}$$

当表面复合速度 S_p 很大时，$\eta_0=\zeta_0=\frac{\pi}{2}$，

$$\frac{1}{\tau_{eff}}=\frac{1}{\tau_p}+\frac{\pi^2 D_p}{4}\left(\frac{1}{a^2}+\frac{1}{b^2}\right) \tag{6.2.28}$$

6.2.2 实验装置

直流光电导衰退法的整个实验装置如图 6.2.3，主要为光源、恒流器、前置放大器及示波器.

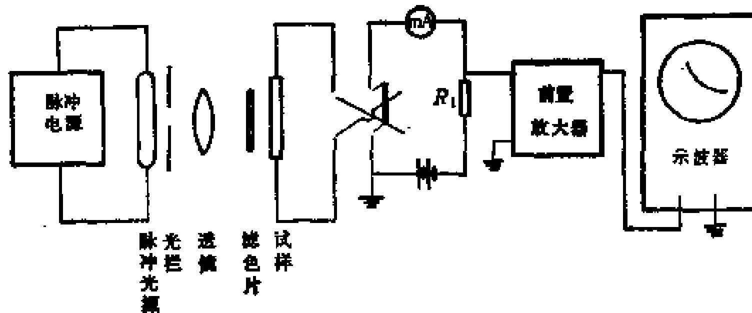


图 6.2.3 实验装置示意图

1. 光源

光源为脉冲光源，它的余辉时间(指由光强最大处衰减到 10%所需的时间）要求短一些，光源的余辉时间愈短，光电导衰退法能测量的少数载流子寿命亦可以短些. 一般要求余辉时间小于 1μs，这时可测量的样品有效寿命最短为 5μs. 光源的波长希望在 1.1μm(对硅材料)或 1.7μm(对锗材料)附近. 在满足小注入条件下，光源的强度要强，以增强信号的信噪比. 为了提高光强，在样品前可加一聚焦透镜. 光阑的作用是使光照射在样品的中央部分及避免光照射在样品两端的电极上. 滤色片是用与样品相同的半导体材料制成的，它的厚度一般在 1～2mm 左右，滤色片的两个面要平行并且抛光. 经过滤色片后照射在样品上的光，它的吸收系数较小，贯穿深度较大. 整个光源装置希望能尽量满足光注入的非平衡载流子在样品内有一定的均匀分布. 常用的脉冲光源有脉冲氙灯(它的频谱较丰富，从可见到近红外均有)，还有 YAG 脉冲激光器等.

2. 恒流器

恒流器是用直流电压源串联一个比试样电阻大 20 倍左右的恒流电阻 R_1 构成的，恒流电阻的噪声要小，直流电压源用干电池或交流整流的稳压电源均可. 电流大小可调节，方向可改变，以便观察正反向电流时的光电导衰退曲线.

3. 前置放大器及示波器

前置放大器为宽带低噪声放大器，前置放大器和示波器的性能可以联合起来考虑. 为了使放大后的光电导衰退曲线不失真，当测试试样的有效寿命范围为 5μs～5ms 时，前置放大器及示波器的频率响应至少应为 10Hz～60MHz. 在示波器的示波屏上刻一、二条指数曲线. 测量时调节示波器的放大倍数和扫描速度，可以把光电导衰退曲线与指数曲线重合，这样就可以由扫描速度求得光电导衰退曲线的衰减常数.

6.2.3 实验方法

1. 样品制备

选用尺寸为 $2a\approx 2b$、$2c\gg 2a,2b$ 的矩形硅试样(或锗样品)，表 6.2.1 为三类可供选择的试样尺寸. 按表 6.2.1 的尺寸切割试样后，将试样的两端面用金刚砂磨毛，然后用电镀法在两端面上

表 6.2.1 试样的三种类型尺寸

类　型	长度(cm)	横截面(cm^2)
A	1.5	0.25×0.25
B	2.5	0.5×0.5
C	2.5	1.0×1.0

镀一层金属，以制备欧姆接触. 对 n 型硅可镀镍，p 型硅可镀铑. 对于性能良好的欧姆接触，当样品通过正反向电流时，样品两端的正反向电压降的差别应小于 50％. 被测试样的电阻率分布要均匀，最高电阻率和最低电阻率的相差应限于 10％以内. 对于表 6.2.1 的三种尺寸的试样，可测量的最大少数载流子的体寿命的范围列于表 6.2.2，这是由 $\tau_p \ngtr \frac{1}{\nu_s}$ 或 $\tau_p \approx \frac{1}{\nu_s}$ 决定的，ν_s 值由式(6.2.28)求得. 其中硅的 $D_n=35cm^2/s$，$D_p=13.1cm^2/s$，锗的 $D_n=101cm^2/s$，$D_p=49cm^2/s$.

表 6.2.2 可测最大的体寿命值

样品种类	A　类	B　类	C　类
p 型 锗	32μs	125μs	460μs
n 型 锗	64μs	250μs	950μs
p 型 硅	90μs	350μs	1310μs
n 型 硅	240μs	950μs	3600μs

2. 测量条件

试样两端所加的电压不能太大，以免造成非平衡载流子的扫出效应，影响试样有效寿命的测量准确度. 试样的电场强度应满足 $E\leqslant\frac{300}{\sqrt{\mu_p\tau_p}}$(其中 μ_p 的单位是 $cm^2/V\cdot s$，τ_p 的单位是 μs)，此时测得的有效寿命值与试样的电场强度无关. 小注入条件一般取 $\frac{\Delta V_{pc}}{V_0}<1\%$，若信号 ΔV_{pc} 较大，则 $\frac{\Delta V_{pc}}{V_0}$ 可以取得更小些，$\frac{\Delta V_{pc}}{V_0}<0.1\%$ 亦可. 但主要还是观察试样的有效寿命是否随注入水平而变化，当 $\frac{\Delta V_{pc}}{V_0}$ 减小到某一程度时，试样的有效寿命不随 $\frac{\Delta V_{pc}}{V_0}$ 而变化，则此时可以认为小注入条件已得到满足.

3. 测量方法

将两端欧姆接触电极良好的试样，表面用金刚砂磨毛然后通电流 I，检查样品的正反向电压降的差别应小于5%．再用脉冲光照射试样，在满足小注入，弱电场的条件下，测量试样的光电导衰退曲线．由于表面复合的影响，光电导衰退曲线的起始部分不是单一的指数曲线．调节示波器的 Y 轴放大倍数，X、Y 轴位移及扫描速度，使光电导衰退曲线的后面部分与示波器上刻的指数曲线尽量重合如图 6.2.4．在衰减曲线的后半部分上取二点，使$\Delta V_2=\frac{1}{2}\Delta V_1$，读出对应于 ΔV_1 及ΔV_2 的时间差 t_2-t_1，则样品有效寿命

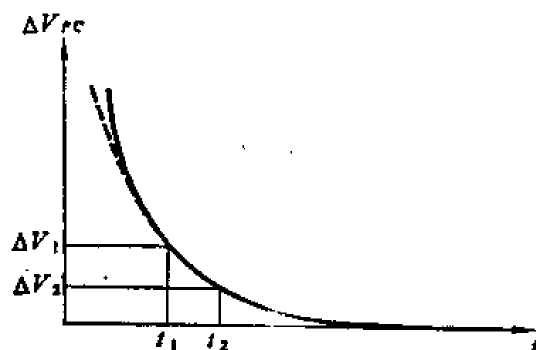


图 6.2.4 有效寿命读数的方式

$$\tau_{eff}=\frac{t_2-t_1}{\ln 2}=1.414(t_2-t_1) \tag{6.2.29}$$

有效寿命 τ_{eff} 由实验观察到的光电导衰退曲线中测得后，利用式(6.2.27)和式(6.2.28)可求得少数载流子体寿命 τ_p 和表面复合速度 S_p．第一种方法为对同一块试样，每次采用相同的表面腐蚀方法使表面复合速度 S_p 相同并且很小，改变试样的尺寸 a、b，测得对应的 τ_{eff}，则可得一组$\frac{1}{\tau_{eff}}$和$\left(\frac{1}{a}+\frac{1}{b}\right)$值，取$\left(\frac{1}{a}+\frac{1}{b}\right)$为 x 轴，$\frac{1}{\tau_{eff}}$为 y 轴作图，由式(6.2.27)可知为一直线，由斜率可求得表面复合速度 S_p，由截距可求得少数载流子体寿命 τ_p．第二种方法为将试样表面打毛，使表面复合速度很大．由实验测得有效寿命和 a、b 值，则由式(6.2.28)可求出少数载流子体寿命 τ_p，然后将样品表面腐蚀使表面复合速度 S_p 很小，再由式(6.2.27)可求得 S_p．

6.2.4 应用

1. 按表 6.2.1 的尺寸切割硅试样(或锗试样)，记下试样的导电类型及电阻率，然后在试样两端面制备欧姆接触电极，当检验试样两端面的欧姆接触符合要求后，将试样表面用金刚砂磨毛，使表面复合速度很大，测量试样的尺寸，在小注入和弱电场的条件下，测量光电导衰退曲线，由曲线可求得试样的有效寿命．再将试样两端电极用黑蜡保护好，用 CP4 腐蚀液腐蚀试样表面，使表面复合速度很小，在小注入和弱电场条件下，再测量试样的有效寿命．

2. 观察不同光强(即不同注入水平)、不同试样电流(即不同电场强度)及加滤色片和不加滤色片等条件对试样有效寿命的影响．

3. 由试样表面磨毛时测得的有效寿命及试样尺寸，按式(6.2.28)求得少数载流子体寿命 τ_p，然后由试样表面用 CP4 腐蚀时测得的有效寿命按式(6.2.27)求得表面复合速度 S_p．

4. CP4 腐蚀液的配方：

冰醋酸	3mL，
硝酸	5mL，

氢氟酸　　3mL，

溴　　少量.

5. 当半导体材料中存在陷阱时，由于陷阱上填充的载流子常要经过较长的时间后才能释放出来，引起光电导衰退曲线尾部的衰退速率变慢．若此时用一恒定的光源照射试样，使陷阱上始终填充载流子，则可以消除陷阱影响，改善光电导衰退曲线的尾部图形．

§6.3　深能级中心参数的测量
——深能级瞬态谱

半导体的某些杂质和缺陷，若在禁带内产生的能级位置离导带或价带边较远时，这些杂质和缺陷均称为深能级中心．有些深能级中心(例如金)即使在浓度很小时，也能有效地控制少数载流子的寿命，对半导体材料及器件的参数有很大的影响，因而引起各方面对它的重视．准确测量深能级中心的参数是研究深能级中心的前提．这些参数通常是指深能级中心的能级位置、浓度及俘获截面等．过去采用的方法是霍耳效应和电导率的温度关系、红外光吸收及杂质光电导等．这些方法的灵敏度较低，各个方法测得的参数不一定相同．自从1970年采用结电容技术后[10]，用热激电容、热激电流、瞬态电容和光电容等方法能准确测量深能级中心的参数，使深能级中心的研究工作开始有了较好的测量手段．1974年在这些方法的基础上产生了深能级瞬态谱仪(简称DLTS[11]，又使深能级中心的研究工作大大提高了一步．深能级瞬态谱这一方法目前已十分普遍，是研究深能级中心的一种较好的方法，若配上计算机，用计算机来控制深能级瞬态谱仪[12]，则可以使测量和计算自动化，既节约人力和时间，又提高了精确度．

结电容技术是测量p-n结、金属-半导体肖脱基势垒二极管或MOS电容的势垒区的深能级中心上载流子的热激发或光激发所引起的势垒电容变化，或测量由载流子激发所引起势垒电容随时间变化的时间常数来求得深能级中心的各种参数．热激电容或热激电流所用的设备简单，测试迅速，可以求出试样深能级中心的能级位置和浓度．当深能级中心仅在试样内产生一、二个能量间隔较大的能级时，用瞬态电容法测得的能级位置最为准确；这方法的设备亦较简单，但测试较费时间．当试样内同时存在几个能级位置相近的深能级中心时，用瞬态电容法测试各能级位置时有困难，这时用深能级瞬态谱测量较为准确，亦较方便．深能级瞬态谱可以测量的深能级中心参数最多，如多数载流子能级、少数载流子能级、深能级中心的浓度、浓度分布、载流子的俘获截面和发射率等．深能级瞬态谱的另一优点是灵敏度高，当样品中存在$10^{10}\sim10^{11}/cm^3$浓度的深能级中心时，亦能被检测到．对于某一块试样，用热激电容、热激电流和瞬态电容只能测出位于禁带上半部或禁带下半部的能级位置，而用深能级瞬态谱则可以同时测出位于禁带上下半部的能级位置．

为了检验测试结果的准确性，曾将同一块掺入某种深能级中心的试样，在不同地点的实验室进行深能级中心参数的测试，得到的结果基本相同；但若按同样的工艺方法，在不同地点的实验室制备掺入某种深能级杂质的测试试样，然后用同一套测试设备进行测试，得到的结果有时会不同，这说明在试样制备过程中有可能会引入其它的深能级中心．因此在某些生产集成电路的工

厂中，已将深能级瞬态谱仪作为常规测试仪器用于生产线，监测每道工艺过程是否会引入外加的深能级中心，以免影响集成电路的质量和成品率. 已发现深能级中心与发光器件的发光效率及退化有关；亦发现用 1MeV 电子束辐照硅片，产生的缺陷可以替代扩金用于电力电子器件的制造，来提高产品的成品率和改进器件参数的一致性. 深能级瞬态谱除了用于半导体工厂研究深能级中心对半导体器件参数的影响外，主要用于研究各种深能级中心在锗、硅和 III-V 族化合物半导体材料中的性质，由测得的各种深能级中心参数，提供理论工作者许多有用的信息，为逐步完善深能级中心的理论模型提供依据. 另外比较多的研究了无辐射跃迁的间接复合机制等. 半导体的深能级中心有相当一部分是复合体，如何辨认它们的结构亦是一件十分艰巨的工作，这时除了用深能级瞬态谱（或其它结电容方法）外，尚需配合其它方法，例如电子自旋共振（ESR）、光检测的磁共振（ODMR）及荧光等. 总之，深能级瞬态谱是研究深能级中心的一个基本方法. 另外它还可以用于研究 $Si\text{-}SiO_2$ 的界面态.

6.3.1 基本原理

结电容技术所测量的 p-n 结均为单边突变结，如 n^+p 或 p^+n 结，势垒区主要在掺杂浓度低的一边，且势垒区的载流子均已耗尽，因此与势垒区相对应的空间电荷区又称为耗尽区. 结电容技术测量的对象是耗尽区中的深能级中心. 本文以 p^+n 为例先说明瞬态电容的原理，然后在这基础上再说明深能级瞬态谱的原理. 设深能级中心为受主，在禁带中的能级位置为 E_T，浓度为 N_T，p^+n 结中 n 区的浅施主浓度为 N_D，费密能级为 E_F 如图 6.3.1(*a*). p^+n 结外加的反向偏置电压为 V_R，V_R 主要降落在 n 区. 在势垒区，由于 E_T 在 E_F 之上，深能级中心上的电子均已激发使深能级中心保持电中性（施主能级激发电子后带正电，被电子占有时为中性. 受主能级激发电子后为中性，被电子占有时带负电），整个耗尽区的空间电荷密度 $N_I=N_D$. 在 $t=0^-$ 时，将 p^+n 结降至某一低温，并将偏置电压降至零，势垒区缩小如图 6.3.1(*b*)，并使原来位于耗尽区的深能级中心上填充电子. $t=0$ 时在 p^+n 结上再加反向偏置电压 V_R，使势垒区又变宽，并在极短的时间内（约 10^{-12}s 量级）将势垒区的导带电子均扫出势垒区，但是深能级中心上已注入的电子还来不及激发到导带如图 6.3.1(*c*). 此时耗尽区的空间电荷密度 $N_I=N_D-N_T$，(*b*)和(*c*)两过程的作用是形成一个耗尽区和对势垒区的深能级中心注入电子，使电子分布偏离稳态. 然后深能级

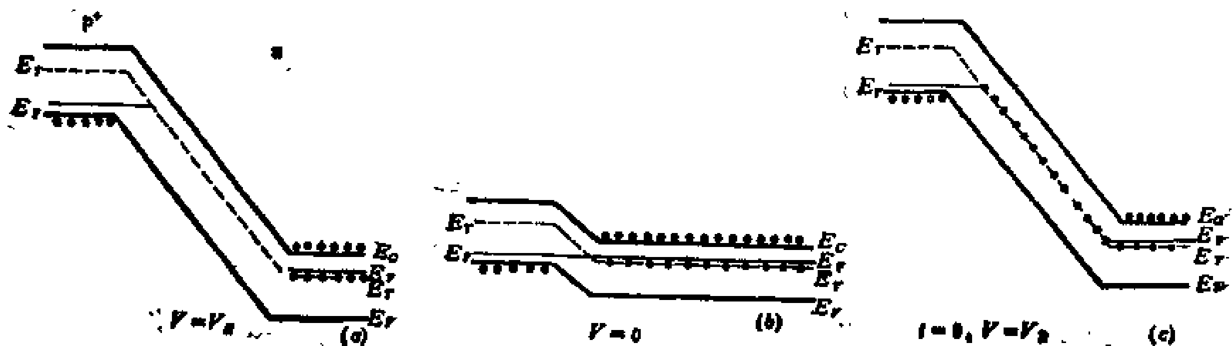


图 6.3.1 深能级中心上电子的注入和发射过程

中心上的电子将逐渐热激发到导带，使它的分布由非稳态过渡到稳态，最后空间电荷密度恢复为 $N_I=N_D$，如图 6.3.1(a)。

由于势垒区为耗尽区，因此深能级中心上载流子的变化过程只有发射过程而没有俘获过程. 设深能级中心上被电子占有的浓度为 n_T，被空穴占有的浓度为 p_T，电子和空穴的发射率分别为 e_n 及 e_p：

$$e_n=\sigma_n v_n N_C \exp\left[-\frac{(E_C-E_T)}{kT}\right], \tag{6.3.1}$$

$$e_p=\sigma_p v_p N_C \exp\left[-\frac{(E_T-E_V)}{kT}\right]. \tag{6.3.2}$$

式(6.3.1)和式(6.3.2)在低电场时才能适用，其中 E_C，E_V 分别为导带底和价带顶，σ_n，σ_p 分别为深能级中心对电子和空穴的俘获截面，v_n，v_p 分别为电子和空穴的平均热运动速度，N_C，N_V 分别为导带和价带的有效状态密度，k 为玻耳兹曼常数，T为温度. 由于 v_n，v_p 与 $T^{1/2}$ 成比例，N_C，N_V 与 $T^{3/2}$ 成比例，如果假设俘获截面与温度无关(此假设在 III-V 族化合物半导体材料中不一定成立)，可以将式(6.3.1)和式(6.3.2)写成下列形式：

$$e_n=B_n T^2 \exp\left[-\frac{(E_C-E_T)}{kT}\right], \tag{6.3.3}$$

$$e_p=B_p T^2 \exp\left[-\frac{(E_T-E_V)}{kT}\right]. \tag{6.3.4}$$

由式(6.3.3)和式(6.3.4)可知，当深能级中心的能级位置 E_T 位于禁带上半部且离禁带中央若干 kT 时，$e_n \gg e_p$，可以忽略空穴的发射过程. 同理，若深能级中心的能级位置 E_T 位于禁带下半部且离禁带中央若干 kT 时，$e_p \gg e_n$，可以忽略电子的发射过程，因此图 6.3.1 中空穴的发射过程可以忽略. 若 n_T，p_T 在势垒区均匀分布，因此 n_T，p_T 仅是时间的函数，则 n_T 的变化率方程简化为

$$\frac{dn_T}{dt}=-e_n n_T+e_p p_T, \tag{6.3.5}$$

其中 $p_T=N_T-n_T$，上式的解为

$$[n_T(t)-n_T(\infty)]=[n_T(0)-n_T(\infty)]\exp\left(-\frac{t}{e_n}\right). \tag{6.3.6}$$

由前面的分析可知，$n_T(0)=N_T$，$n_T(\infty)=0$，因此式(6.3.6)可写为

$$n_T(t)=N_T\exp\left(-\frac{t}{\tau}\right), \tag{6.3.7}$$

$$\tau=\frac{1}{e_n},$$

τ 为时间常数. 由式(6.3.7)可知，电子由深能级中心上全部释放出来的弛豫过程为一指数衰减过程，过程的快慢由发射率 e_n 决定. 由式(6.3.3)可知，温度愈高，深能级中心的能级位置愈浅时，电子发射率愈大，弛豫过程亦愈快，当深能级中心上的电子逐渐激发到导带并为结电场扫出势垒区时，相应的势垒电容 $C(t)$ 亦在变化：

$$C^2(t)=\frac{A^2\epsilon\epsilon_0 qN_\mathrm{I}}{2(V_\mathrm{D}+V_\mathrm{R})}=\frac{A^2\epsilon\epsilon_0 q[N_\mathrm{D}-n_T(t)]}{2(V_\mathrm{D}+V_\mathrm{R})},\tag{6.3.8}$$

A 为结面积，ϵ_0 为真空介电常数，ϵ 为半导体的相对介电常数，V_D 为自建势. 显然，

$$\frac{C^2(t)-C^2(\infty)}{C^2(\infty)}=\frac{[C(t)-C(\infty)][C(t)+C(\infty)]}{C^2(\infty)}.\tag{6.3.9}$$

由于半导体深能级中心的浓度一般均较小，$N_T\ll N_\mathrm{D}$，因此 $C(t)$ 与 $C(\infty)$ 相差很小，则式(6.3.9)可简化为

$$\frac{C^2(t)-C^2(\infty)}{C^2(\infty)}\approx\frac{-2\Delta C(t)}{C(\infty)},\tag{6.3.10}$$

其中

$$\Delta C(t)\equiv C(\infty)-C(t).$$

将式(6.3.8)代入式(6.3.10)可得

$$\frac{2\Delta C(t)}{C(\infty)}=\frac{N_T\exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)}{N_\mathrm{D}},\tag{6.3.11}$$

即

$$\Delta C(t)=\Delta C(0)\exp\left(-\frac{t}{\tau}\right),\tag{6.3.12}$$

其中

$$\Delta C(0)=\frac{N_T C(\infty)}{2N_\mathrm{D}}.\tag{6.3.13}$$

瞬态电容 $\Delta C(t)$ 随时间变化亦为指数曲线如图 6.3.2，时间常数为 $\tau=\frac{1}{e_\mathrm{n}}$. 由式(6.3.13)可知，

$$N_T=\frac{2\Delta C(0)}{C(\infty)}N_\mathrm{D},\tag{6.3.14}$$

因此由瞬态电容曲线的 $\Delta C(0)$ 及 $C(\infty)$ 可求得深能级中心浓度 N_T，由指数曲线的时间常数可求得电子发射率 e_n. 用瞬态电容法测量深能级中心参数的方法如下：逐次改变样品的温度，测出每一温度 T 时的电子发射率 e_n，作 $\ln\left(\frac{e_\mathrm{n}}{T^2}\right)-\frac{1}{T}$ 图为一直线，由斜率和截距可求得深能级中心的能级位置 $(E_\mathrm{C}-E_T)$ 和电子俘获截面 σ_n（由此法求得的俘获截面与用深能级瞬态谱直接测量得到的

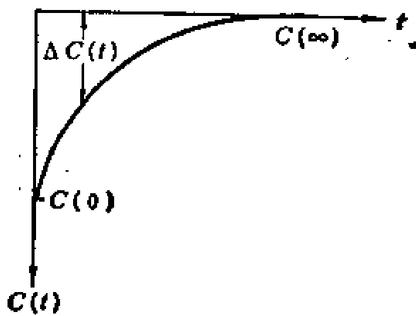


图 6.3.2 瞬态电容曲线

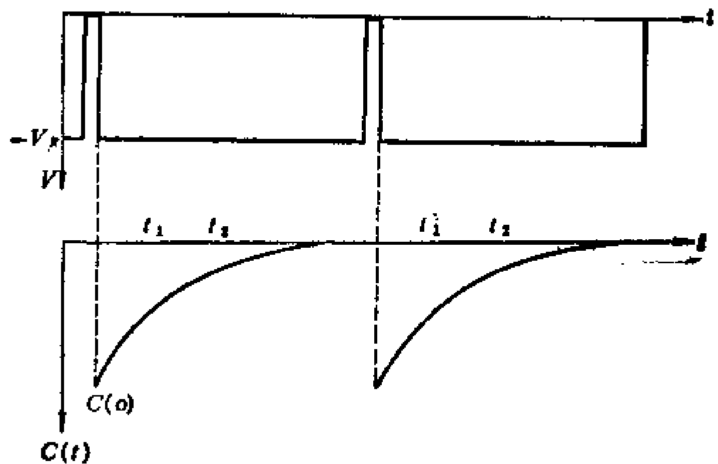


图 6.3.3 偏置电压及相应的瞬态电容曲线

俘获截面，意义不完全相同），由任一温度的瞬态电容曲线的 $\Delta C(0)$ 求得深能级中心的浓度 N_T. 由于电子发射率随温度变化比较灵敏，每次测量时温度应严格的保持恒定，因此瞬态电容法的测量时间比较长，但测得的结果比较准确. 若样品中存在二个能级位置比较靠近的深能级中心，则在某一温度时测得的瞬态电容曲线，有可能为二个指数曲线的叠加，这时的数据处理就变得复杂了.

深能级瞬态谱是在瞬态电容法的基础上采用率窗技术后发展起来的一种新方法. 与瞬态电容法不同，在深能级瞬态谱的测试过程中，p^+n 结的温度是由低温逐渐上升到高温，而加偏置电压的方式是同时在 p^+n 结上加一固定的反向偏置电压 V_R，和一个周期性的正向注入脉冲电压 V_P，这样从样品上可以得到一组瞬态电容的指数曲线如图6.3.3. 为简单起见，先假设试样中只存在一个能级位置为(E_C-E_T)的深能级中心. 由于试样的温度在改变，电子发射率亦不断变化，因此得到的一组瞬态电容指数曲线，它们的时间常数亦是在不断改变的，利用率窗技术可以从这一组瞬态电容指数信号中提取出某一特定时间常数的指数信号. 固定率窗值，改变p^+n 结的温度，当温度升至某一值 T 时，该温度对应的瞬态电容指数曲线的电子发射率刚好等于率窗值，则仪器输出的信号出现一个峰值，由峰值位置可求得温度 T，由率窗值可求得电子发射率 e_n. 改变率窗值可以测得一组 e_n 和 T 的数据，然后由 $\ln\left(\frac{e_n}{T^2}\right)-\frac{1}{T}$ 图求出能级位置 (E_C-E_T).

能起率窗作用的仪器很多，深能级瞬态谱中通常用双通道取样积分平均器和锁定放大器来完成，下面以取样积分平均器为例来说明率窗的作用. 双通道取样积分平均器的输出信号是由两个取样保持电路分别对输入信号在 t_1 及 t_2 时刻取样，再将这两个信号瞬态值经过减法器相减而成的. 将 p^+n 结的瞬态电容信号加到取样积分平均器的输入端，则输出信号为

$$S=\Delta C(t_2)-\Delta C(t_1). \tag{6.3.15}$$

由式(6.3.12)可得

$$S=\Delta C(0)\exp\left(-\frac{t_1}{\tau}\right)-\Delta C(0)\exp\left(-\frac{t_2}{\tau}\right). \tag{6.3.16}$$

受到固定反偏电压和周期性正向脉冲电压的 p^+n 结，当它的温度变化时，所得到的一组瞬态电容信号如图 6.3.4(a)所示. 当温度很低时，深能级中心上载流子发射几率很小，瞬态电容信号的时间常数很大如图中(1)所示. 当试样的温度逐渐升高时，载流子发射率亦逐渐增大，如图中(2),(3),…所示. 当温度很高时，载流子发射率很大，因此正向注入脉冲电压刚结束，ΔC 很快就趋于零，如图中的(8). 将这一组瞬态电容信号加到取样积分平均器输入端，如果取样时间 t_1 和 t_2 固定，则它的输出信号 S 将是时间常数 τ 的函数，也是温度 T 的函数. 在温度很低时，由于指数信号的时间常数极大，所以 $\Delta C(t_1)$ 与 $\Delta C(t_2)$ 之差为零. 高温时载流子的发射率很大，在 t_1时刻以前 $\Delta C(t)$ 已衰减到零，故 $\Delta C(t_1)$ 与 $\Delta C(t_2)$ 之差也为零. 在这两温度之间，S 先随温度增高而逐渐增大，到某一极值后又开始下降，这样在试样温度扫描过程中可以测得如图 6.3.4(b)所示的 S-T 曲线，称为深能级瞬态谱，谱峰的出现反映 p^+n 结中存在一个深能级中心.

对式(6.3.16)求极大值$\frac{dS}{dT}=0$，可得到取样积分平均器的输出信号为极大值时(即深能级瞬

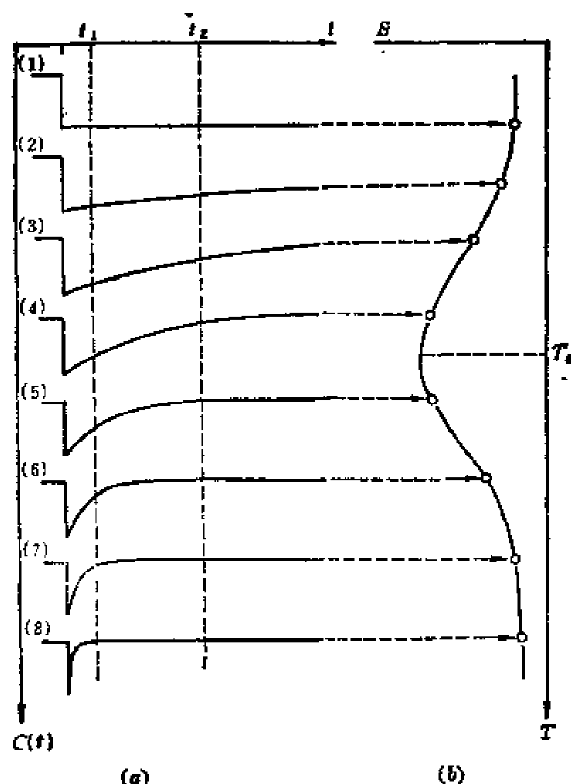


图 6.3.4 不同温度时的瞬态电容曲线与相应的率窗输出

态谱的峰值)所对应的指数信号的时间常数 $\tau_{\max}$ 与 t_1 和 t_2 的关系为

$$\frac{1}{e_{\max}}=\tau_{\max}=\frac{t_2-t_1}{\ln t_2-\ln t_1}. \tag{6.3.17}$$

上式表示取样积分平均器的取样时间 t_1 和 t_2 确定后，只有时间常数为 $\tau_{\max}$ 的指数信号可以最大地通过率窗，使率窗输出信号为极大值，即利用率窗可以从多指数的信号中选取出 $\tau_{\max}$ 的指数信号，$\frac{1}{\tau_{\max}}$称为率窗值．改变 t_1，t_2 值，率窗值亦随之变化，通常改变 t_1 及 t_2 值时保持 t_1与 t_2 之比值不变．

若样品中同时存在几个深能级中心，则在每一个温度时得到的瞬态电容信号亦是多指数的．这时用瞬态电容法求各深能级中心的能级位置较困难，但用深能级瞬态谱时，由于利用率窗技术，可以较方便的求得结果．由上面分析可知，只有当某一深能级中心上载流子发射率等于率窗值时，取样积分平均器的输出信号才出现最大值．由式(6.3.3)可知，由于各深能级中心的能级位置(E_C-E_T)不同，要使各能级上载流子的发射率相等，则温度必然不同．固定某一率窗值，当试样温度由低温升高时，每一个深能级中心在深能级瞬态谱中产生峰值时的温度将不同，这时测得的深能级瞬态谱将出现许多峰，每一个峰代表试样中存在的一种深能级中心．将p^+n 结作温度扫描，则试样中存在的各种深能级中心在深能级瞬态谱中将以谱峰的形式表示出来，由率窗值可求得深能级中心上载流子的发射率 e_n，由各谱峰位置可求出对应的温度 T．改变率窗值，可测得

各种深能级中心的各组 e_n 和 T 数据，然后分别作 $\ln\frac{e_n}{T^2}-\frac{1}{T}$ 图，求出各深能级中心的能级位置.

图 6.3.5(*a*)是深能级中心的载流子发射率与 $\frac{1}{T}$ 的对数关系图，图中每一个深能级中心为一斜率与 (E_C-E_T) 成正比的直线，而某一率窗值在图中为一水平直线，它们的交点就是率窗输出

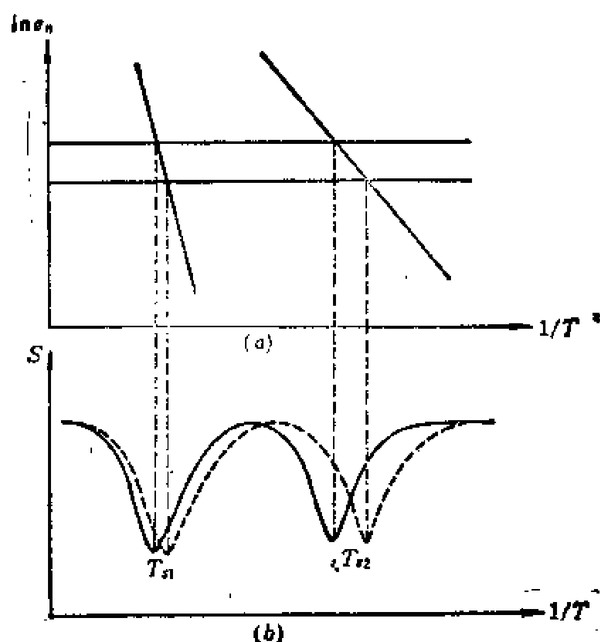


图 6.3.5 $\ln e_n-\frac{1}{T}$ 图及相应的 DLTS 图

峰值时的温度 T_S，可由图 6.3.5(*b*)的深能级瞬态谱上直接读出. 与瞬态电容法相反，在深能级瞬态谱中是先设定率窗值即设定载流子的发射率，再由深能级瞬态谱测出相应的温度. 改变率窗值相当于改变图 6.3.5(*a*) 中水平线的高度，深能级瞬态谱的峰值温度相应亦随之变化如图 6.3.5(*b*)中虚线所示. 当一块试样中存在几个深能级中心时，则在 $\ln e_n-\frac{1}{T}$ 图上有相应的几条不同斜率的直线，它们和某一固定率窗值的水平线交点就是各深能级中心在深能级瞬态谱上出现峰值时的温度，试样中存在几个深能级中心，在谱上就出现几个峰值.

锁定放大器亦常用作率窗，它的输出信号是指数信号的前半周信号积分值与后半周信号积分值之差:

$$S=\frac{\Delta C(0)}{T_m}\left[\int_0^{\frac{T_m}{2}}\exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)\mathrm{d}t-\int_{\frac{T_m}{2}}^{T_m}\exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)\mathrm{d}t\right]. \tag{6.3.18}$$

上式即图 6.3.6 中 A 部分的面积与 B 部分面积之差，由式(6.3.18)积分得到

$$S=\Delta C(0)\alpha\left[1-\exp\left(-\frac{1}{2\alpha}\right)\right]^2, \tag{6.3.19}$$

式中 $\alpha=\frac{\tau}{T_m}$，T_m 是偏置脉冲的周期，也是锁定放大器的工作周期. S 是 α 的函数，因此用锁定

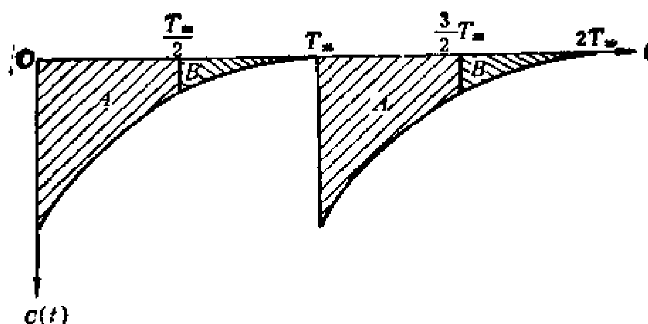


图 6.3.6 用锁定放大器作率窗的工作原理

放大器作率窗的输出信号亦是输入指数信号的时间常数的函数. 用求极大值条件得出当

$$\frac{1}{e_{max}}=\tau_{max}=0.40T_m \tag{6.3.20}$$

时,输出信号为极大. 式(6.3.20)就是锁定放大器的率窗值倒数 τ_{max} 的表达式,它与锁定放大器工作周期成正比. 当加在试样上的脉冲电压的频率改变时,相应锁定放大器的工作周期 T_m 也改变,即改变了率窗值.

下面以 n 型样品为例分别介绍用深能级瞬态谱测量深能级中心的各种参数的原理.

1. 多子能级的能级位置测量

当瞬态电容是由于深能级中心对多数载流子(电子)的俘获和发射所引起的,则这个深能级中心称为多子能级. 反之,若瞬态电容是由子深能级中心对少数载流子(空穴)的俘获和发射所引起的,则该深能级中心称为少子能级. 多子能级的测量原理已在上面原理部分介绍过,p^+n 结上加一反向偏置电压,同时叠加一正向脉冲电压,使 p^+n 结在脉冲期间保持零偏压,对原来势垒区中的多子能级填充电子. 固定一率窗值,试样进行温度扫描,可以测得深能级瞬态谱,以求得载流子发射率 e_n 及温度 T,改变率窗值可以测得一组 e_n 和 T 的数据,然后由 $\ln\frac{e_n}{T^2}-\frac{1}{T}$ 图求出能级位置(E_C-E_T).

2. 少子能级的能级位置测量

测量方法与多子能级相同,只是为了能在深能级中心上注入少数载流子空穴,必须加大正向脉冲电压,使 p^+n 结在脉冲期间处子正向偏置,有足够大的电流来注入足够数量的空穴. 测得少子能级的深能级瞬态谱一般位于零线上面,而多子能级的深能级瞬态谱则位于零线之下.

3. 深能级中心浓度 N_T 的测量

计算公式与瞬态电容法相同,均为式(6.3.14),$\Delta C(0)$ 可由深能级瞬态谱的峰高 S 求得

$$\Delta C(0)=\frac{S}{G}, \tag{6.3.21}$$

其中 G 是由仪器的灵敏度和放大倍数决定的常数.

4. 载流子俘获截面的测量

载流子的俘获截面是通过改变偏置脉冲电压的宽度、测量该深能级中心上载流子填充的程

度而计算得到的. 当脉冲电压的宽度 T_u 比较窄时，只有一部分深能级中心被电子占有，电子被深能级中心俘获的速率为

$$\frac{dn_T}{dt}=\sigma_n v_n n(N_T-n_T)=C_n(N_T-n_T). \tag{6.3.22}$$

由上式可求出深能级中心上被电子占有的浓度 n_T 为

$$n_T(t)=N_T[1-\exp(-C_nT_u)], \tag{6.3.23}$$

$$C_n=\sigma_n v_n n=r_n n, \tag{6.3.24}$$

r_n 是深能级中心对电子的俘获系数，n 是导带电子浓度. 测量深能级中心其它各个参数时，要使耗尽区的深能级中心全部被电子占有，由式(6.3.23)可知，此时偏置脉冲电压的宽度必须足够宽. 测量载流子的俘获截面时，偏置脉冲电压的宽度是变化的，由于深能级瞬态谱的峰值 S 与 n_T 成正比，所以峰值 S 亦随脉冲宽度 T_u 变化. 它们的关系亦为

$$S(T_u)=S(\infty)[1-\exp(-C_nT_u)], \tag{6.3.25}$$

其中 $S(\infty)$ 是指偏置脉冲宽度增加到使 S 不再增大时的 S 值. 在相同的率窗值下，改变脉冲宽度，分别进行温度扫描，得到一组深能级瞬态谱的峰高 S 与 T_u 的数据，作 $\ln\left[1-\frac{S(T_u)}{S(\infty)}\right]-T_u$ 图，为一直线，由斜率求出俘获系数，然后由式(6.3.24)求出电子的俘获截面.

5. 深能级中心的浓度分布 $N(x)$ 的测量

图 6.3.7 中 x 方向坐标原点取在 p^+n 结的结面处. p^+n 结加固定反向偏置电压 V_R 时，耗尽区宽度为 W，再叠加一偏置脉冲电压 V_{p_2}，在脉冲期间耗尽区宽度由 W 缩小到 x_2，使 x_2 到 W 这一区域内的深能级中心能填充电子，则深能级瞬态谱的谱峰高度是由该区域的深能级中心所引起的. 当偏置脉冲电压减小到 V_{p_1}，则在脉冲期间耗尽区宽度只缩小到 x_1 处，这时只有 x_1 到 W 这一较小区域内的深能级中心对谱峰高度有贡献，所以谱峰高度 S 下降. 这两个偏置脉冲电压对应的谱峰高度之差 $\delta S=S(V_{p_2})-S(V_{p_1})$，是与 x_2 到 x_1 这一段范围内的深能级中心的浓度有关. 当这两个脉冲电压幅度之差 δV 足够小时，可得到下列关系式：

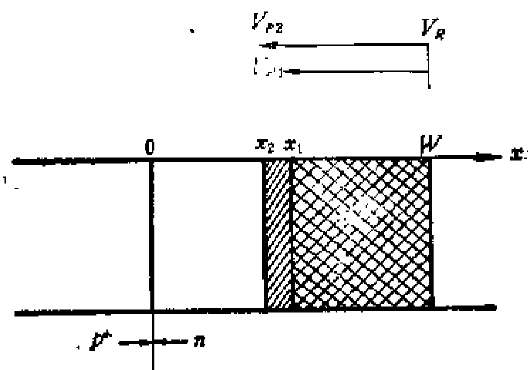


图 6.3.7 不同偏置脉冲时的耗尽区宽度

$$\delta\left(\frac{\Delta C(0)}{C(W)}\right)=\frac{\epsilon\epsilon_0}{qW^2\overline{N}_X}\cdot\frac{N_T(x)}{N_I(x)}\delta V, \tag{6.3.26}$$

其中 x 为脉冲偏置期间耗尽区边界距 p^+n 结结面的距离，$N_T(x)$ 为距 p^+n 结结面为 x 处的深能级中心浓度，$N_I(x)$ 为该处的净掺杂浓度 $(N_D(x)-N_A(x))$，$\overline{N}_I$ 是整个势垒区 0～W 范围内的平均载流子浓度. 在一系列不同偏置脉冲电压下测得一组 DLTS 谱峰高度，由式(6.3.26)求出深能级中心浓度分布 $N_T(x)$，$N_I(x)$ 由电容-电压法求得.

6.3.2 实验装置

深能级瞬态谱仪通常是用一些精密仪器联接而成的，现在各国逐渐有成套产品，国产有南京大学与南京晶体管总厂联合生产的 NJ·M·DLTS 深能级瞬态谱仪. 整个仪器的框图如图 6.3.8，主要由下列几部分组成.

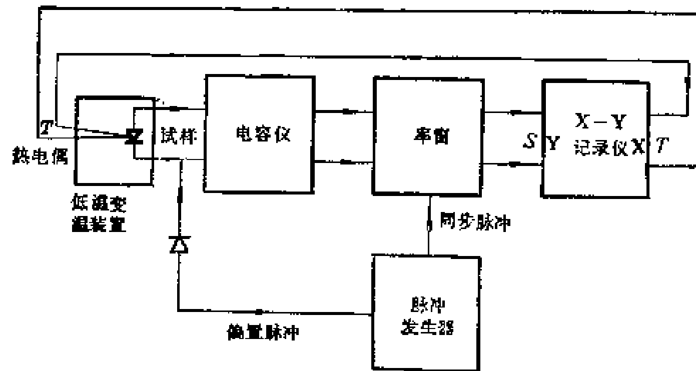


图 6.3.8 深能级瞬态谱仪的框图

1. 电容仪：加在 p^+n 结（或金-半接触肖脱基势垒二极管）上为 1MHz，10～100mV 的正弦信号. 电容仪的主要作用是将势垒电容值转换成电压信号，它的灵敏度要较高，可以分辨 0.01pF. 为了能迅速反映试样电容的瞬态变化，电容仪的响应时间应不大于 100μs.

2. 直流偏置电压及脉冲电压发生器：脉冲电压发生器要能产生 12Hz 至 12kHz 重复频率的脉冲电压，脉冲宽度从 10ns 到 1ms 可调，输出幅度大于 10V 可调.

3. 率窗：可用双通道取样积分平均器或锁定放大器，亦可用计算机来代替双通道取样积分平均器的作用.

4. 样品架：测试试样可以是管芯或已封装的二极管，不论那种形式的试样均可以安装在试样架内，并且还能使试样温度由 77K 缓慢上升至室温（约一小时左右）或室温以上. 由于试样温度上升缓慢，所以可将试样架浸入液氮后，逐步脱离液氮，使试样温度自然上升. 若要使试样温度高于室温以上，则还需有加热装置. 样品温度用细的铜-康铜热电偶测量，热电偶需二副，一副供测量试样的温度用，一副供控制试样的温度用. 满足上述要求的试样架结构可以是多种的.

6.3.3 实验方法

1. 样品制备

半导体中存在的深能级中心一般浓度较小，由于电容仪的灵敏度一定，由式(6.3.14)可知，若被测试样的势垒电容较大，浅施主杂质浓度较小，则能够检测到的深能级中心浓度最小可以达 10^{10}～$10^{11}/cm^3$ 量级. 对测量深能级瞬态谱用的 p^+n 结、n^+p 结及金-半接触肖脱基势垒二极管，要求它们的势垒电容大，正反向特性好，反向漏电流小，反向击穿电压大和欧姆接触电极性能良好. 这些要求对硅材料的试样比较容易达到，而对 III-V 族化合物半导体中的有些材料则不易达到，这时只能减小试样的势垒电容及降低加在试样上的反向偏置电压来满足测量要求.

p-n 突变结可采用高温扩散或离子注入等方法来制备．为了使试样的欧姆接触电极性能良好，在硅试样中常先制备 p^+nn^+ 及 n^+pp^+ 结，而欧姆接触电极则用真空镀膜再加热处理制成．金-半肖脱基接触直接用真空镀膜法制成．在整个试样制备过程中，试样的清洁处理和试样表面处理非常重要．在制备 p-n 结的过程中，有可能因淬火或其它杂质沾污引入外加的深能级中心，因此检测半导体材料中存在的深能级中心时，用金-半接触肖脱基势垒二极管作测试试样较好．

2．测量技术

在测量深能级中心的能级位置时，载流子发射几率是由仪器设定的，因此关键是测准试样的峰值温度．试样架内通常是将试样安放在一紫铜块上，试样与紫铜块之间夹一薄层云母片作绝缘用．由于半导体的导热性能较差，紫铜块与试样的温度是有些差别的，因此安装热电偶时应尽量靠近试样，以保证测出的是试样的温度．试样的升温过程要缓慢，这是测量原理的要求，亦可以使试样的温度比较容易测准．用 X-Y 记录仪记下深能级瞬态谱，当出现谱峰时记下此时的温度及势垒电容．改变率窗值，重复上述步骤可以得到一组 e_n-T 的数据．上述测量方法是每改变一次率窗值，试样进行一次温度扫描．若操作技术熟练后，可以在一次温度扫描过程中改变 2～3 次率窗值，若采用计算机控制的深能级瞬态谱仪，则可以在一次温度扫描过程中改变 4～5 次率窗值，得到的深能级瞬态谱如图 6.3.9 所示．

在测量深能级瞬态谱时，若试样能达到的最低温度为 77K，则能测量的最浅的能级位置离导带或价带边约0.20eV；若试样的温度能降得更低些，则可以测量更浅的能级位置．改变注入脉冲宽度用深能级瞬态谱来测量载流子的俘获截面时，测量结果的准确性会受到空间电荷区过渡层的影响，为了减小过渡层的影响，可以加大势垒区的宽度即加大反向偏置电压或采用 DDLTS方法来测量．

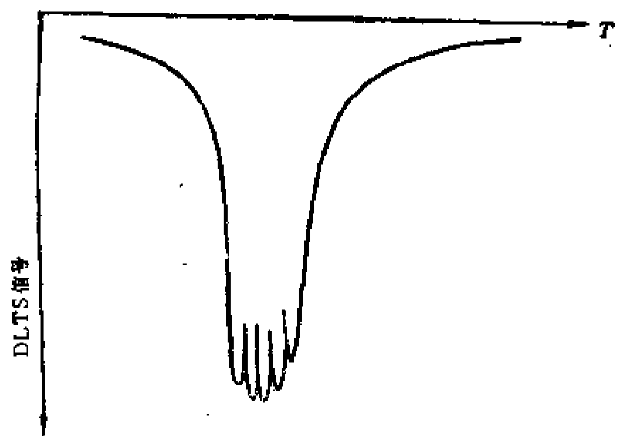


图 6.3.9　一次温度扫描中改变 5 次率窗值时的 DLTS

6.3.4　应用

1．高能电子辐照在半导体中产生的深能级中心的性质

首先是测量这些深能级中心的电学参数：(E_C-E_T)或(E_T-E_V)，N_T 和 σ_n(或 σ_p)．然后测量这些深能级中心的等时退火特性及等温退火特性，从中求出每一个深能级中心的退火消失温度、激活能及频率因子．

2．研究 GaAs 材料中的 EL2 缺陷和 A、B 缺陷的性质、可能的缺陷结构及起因

在未掺任何深能级中心的 GaAs 材料中，已发现 GaAs 的体单晶和气相外延材料中存在 EL2 缺陷，GaAs 的液相外延材料中存在少子能级 A，B，因此这三个缺陷的结构和起因引起人们极大的兴趣，配合 GaAs 材料制备，目前正在开展大量的研究工作．

§6.4 用准静态法测量硅-二氧化硅界面态密度的能量分布

自从晶体管和集成电路的生产中采用平面工艺后，大部分硅片的表面都生长着一层二氧化硅，二氧化硅中存在的各种电荷及 $Si\text{-}SiO_2$ 界面态与半导体器件的某些电学性质及器件的稳定性和可靠性有着密切的关系．界面态对 MOS 晶体管的沟道载流子可以起散射中心和复合中心的作用，引起 MOS 晶体管的跨导降低及噪声系数增大．界面态还是影响电荷耦合器件转移效率的一个主要因素．为了提高半导体器件的性能，必须设法控制和降低界面态．界面态密度是与工艺条件有关的参数，经过长期实践，$Si\text{-}SiO_2$ 的界面态密度目前可以降低至 $10^{10}/cm^2\cdot eV$. 已经发现，高能粒子与 $Si\text{-}SiO_2$ 界面的相互作用可以使界面态增加，例如离子注入、电子束蒸发和电子束光刻等工艺过程均可能使 $Si\text{-}SiO_2$ 的界面态增加，如何减小这些工艺过程引入的界面态，也是一个重要问题．由于对界面态的起因还未完全了解，因此降低界面态的机理亦不十分清楚；降低界面态目前较多是采用经验方法．

由上可知，$Si\text{-}SiO_2$ 界面态性质的研究，不仅对半导体器件的生产十分重要，亦是半导体表面物理的一个重要内容．这种研究需要测量界面态密度及界面态密度在半导体禁带中的能量分布．测试试样通常为 MOS 电容，测试方法有温度法、电导法、低频法、由低频法改进而成的准静态法及深能级瞬态谱法．电导法[13]是目前各种测量方法中精度最高的一种，并且它在给出界面态密度的同时，还可以测出界面态对载流子的俘获截面，但是它的测量步骤比较麻烦．准静态法[14]的测量步骤比较简单，也有较高的灵敏度，是目前较适用于科学研究和生产工艺上测量界面态密度的一种方法．

6.4.1 基本原理

研究半导体和绝缘层界面性质的主要方法是测量 MOS 电容（更合适地说应是 MIS 电容）的电容-电压特性，准静态法是在这个方法的基础上发展起来的，因此这里将简要的介绍一下 MOS 电容的 C-V 特性．首先考虑理想 MOS 电容的 C-V 特性，假设：①在绝缘层中及在绝缘层和半导体界面处不存在电荷和界面态；②外加电压为零时，半导体的能带是平直的，当 MOS 电容加上偏置电压后，半导体的能带就发生弯曲，外加电压一部分降落在氧化层（绝缘层）上，一部分降落在半导体的空间电荷区上产生表面势，偏置电压变化时，这二部分电压均变化，引起 MOS 电容的金属表面和半导体空间电荷区的电荷也发生变化，电荷随电压变化表现为电容特性．整个 MOS 电容 C 可等效为半导体空间电荷区电容 C_s 和氧化层电容 C_{ox} 的串联（以下各电容均为单位面积的电容）：

$$C=\frac{C_sC_{ox}}{C_s+C_{ox}}. \tag{6.4.1}$$

下面分析 p 型衬底的 MOS 电容随电压变化的情况，n 型衬底的 MOS 电容分析完全相类似．外加电压为负时，金属接负，半导体接正，外加电压为正时则刚好相反．

（1）$V<0$ 时（积累情况）

在偏置电压V负得很大时，半导体表面积累层中空穴很多，表面势微小变化，可以引起空穴浓度的很大变化，这时空间电荷区电容C_s相当于一个大电容，它同氧化层电容C_{ox}串联后，MOS电容C就取决于C_{ox}，即$C \approx C_{ox}$，而

$$C_{ox}=\frac{\epsilon_{ox}\epsilon_0}{d_{ox}} \qquad (6.4.2)$$

其中d_{ox}是氧化层的厚度，ϵ_{ox}是氧化层的相对介电常数，ϵ_0是真空介电常数．氧化层电容是不随偏置电压变化的．当偏压负得比较小时，积累层的空穴减小，空间电荷区电容不再是一个大电容，它同氧化层电容串联后，使MOS电容减小，所以偏压负得愈小，MOS电容也愈小．图6.4.1中$V<0$的部分表示半导体表面为积累层时的情况．

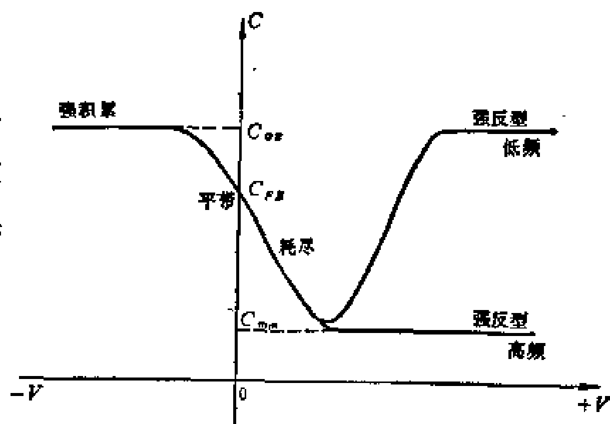


图6.4.1　p型衬底理想MOS电容的C-V特性

(2) $V=0$时(平带情况)

在外加偏置电压为零时，半导体的表面势为零，这时称为平带情况，测得的MOS电容称为平带电容C_{FB}:

$$C_{FB}=\frac{C_{s0}C_{ox}}{C_{s0}+C_{ox}}, \qquad (6.4.3)$$

$$C_s=\sqrt{\frac{q^2\epsilon\epsilon_0}{kT}(p_0+n_0)}, \qquad (6.4.4)$$

其中q为电子电荷，k为玻耳兹曼常数，T为温度，ϵ为半导体的相对介电常数，n_0，p_0分别为平衡时的电子和空穴浓度．在p型半导体中，由于$p_0 \gg n_0$，式(6.4.4)中可略去n_0.

(3) $V>0$时(耗尽情况)

半导体表面为耗尽层时，空间电荷主要是电离的受主杂质，随着偏置电压的增大，空间电荷区逐渐变宽，空间电荷区电容亦逐渐变小，所以MOS电容随偏置电压增加而继续减小．上述结果在弱反型区亦适用．

(4) $V \gg 0$时(强反型情况)

当偏置电压继续增大，空间电荷区中最靠近半导体表面的一薄层内出现强反型层，在该处有相当数量的电子，它们随电压的变化是很剧烈的．这些电子电荷屏蔽了表面电场，因而使得空间电荷区的宽度不再随外加电压变化，达到了一个极大值d_m:

$$d_m=\sqrt{\frac{4\epsilon\epsilon_0 kT}{q^2N_A}\ln\frac{N_A}{n_i}} \qquad (6.4.5)$$

其中N_A为半导体的受主浓度，n_i为本征载流子浓度．MOS电容是一个微分电容，当半导体表面反型时MOS电容的变化同交流信号的频率有关，可以分成高频和低频二种极端情形来讨论．p型半导体中电子是少数载流子，表面反型层中电子电荷的增加是靠半导体内部产生后补充过来的，而它的减少是靠了一部分电子流向体内被复合掉的．产生和复合都需要一定的时间，如果交流电压的频率很高，体内少数载流子的产生和复合跟不上交流电压的变化，那么反型层电子电

荷的变化实际上不随交流电压变化，即对电容没有贡献，空间电荷区电容主要由空间电荷区的电离受主所决定．在强反型时空间电荷区的宽度达到一个不再变化的极大值 d_m，所以这时空间电荷区电容就趋向于一个不再变化的最小值 C_{sm}．

$$C_{sm}=\sqrt{\frac{q^2\epsilon\epsilon_0 N_A}{4kT\ln\frac{N_A}{n_i}}},\tag{6.4.6}$$

MOS 电容也趋向于一个最小值 C_{min}，称为高频最小电容．

$$C_{min}=\frac{C_{sm}C_{ox}}{C_{sm}+C_{ox}}.\tag{6.4.7}$$

如果交流电压频率足够低，少数载流子的产生和复合跟得上交流电压的变化，那么反型层的电子电荷对空间电荷区电容也有贡献，这时的电子电荷随表面势的变化非常剧烈，所以在强反型时空间电荷区的低频电容具有很大的数值．于是低频时的 C-V 曲线在经过一个电容极小值后，又随外加电压而上升，在电压足够高时，MOS 电容值又趋于 C_{ox} 如图 6.4.1 所示．对于硅材料高频约为一百千赫以上，低频则小于几十赫．

实际 MOS 电容与理想 MOS 电容的差别是：①在硅-二氧化硅的界面存在各种电荷和界面态，②氧化层不是完全绝缘的．当金属和半导体的功函数不同时，它们之间就要通过氧化层而交换电子，这样即使外加电压等于零时，半导体的能带已经弯曲，要使能带恢复到平直情况，需要的外加电压 V_{FB} 称为平带电压．因此对于实际的 MOS 电容，与平带电容对应的平带电压是 V_{FB} 而不是 $V=0$．根据氧化层电容 C_{ox} 和平衡载流子浓度 $p_0(p_0\approx N_A)$ 的测量值，平带电容可由式(6.4.3)和式(6.4.4)计算得到，然后在测得的高频 C-V 曲线上求出平带电压 V_{FB}.

界面态是在 Si-Si O_2 界面处或者靠近界面的氧化层中的一些能级，图 6.4.2 给出了界面态在硅禁带中的能量分布示意图．当半导体表面势 Ψ_s 变化时，费米能级 E_F 在界面的位置亦变化．界面态能级的电子填充情况发生变化，引起界面态和半导体体内交换电子，并以较长的充放电时间常数达到平衡．界面态中的电荷是随表面势变化的，因此界面态的作用可以等效为一电容称为界面态电容 C_{ss}：

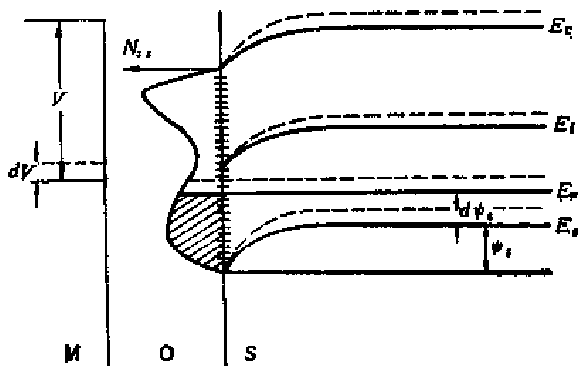


图 6.4.2　硅-二氧化硅界面态的示意图

$$C_{ss}=\frac{dQ_{ss}}{d\Psi_s},\tag{6.4.8}$$

其中 Q_{ss} 为界面态的电荷面密度．若界面态密度 N_{ss} 代表单位面积、单位能量间隔内的界面态数目，则

$$dQ_{ss}=qN_{ss}d\Psi_s,\tag{6.4.9}$$

代入式(6.4.8)，得

$$C_{ss}=qN_{ss},\tag{6.4.10}$$

即界面态密度与界面态电容成正比. 由于界面态的充放电有较长的时间常数,如果低频法的直流偏压变化很慢,交流信号频率很低(或准静态法的线性扫描电压的变化速率很慢),使得界面态的充放电能跟上外加电压的变化,那么计入界面态影响后,MOS 电容的低频等效电路如图 6.4.3. 界面态电容和空间电荷区电容由于都受表面势控制,因此两者是并联的,这时测到的 MOS 电容称为低频电容 C_{LF}:

$$\frac{1}{C_{LF}}=\frac{1}{C_{ox}}+\frac{1}{C_s+C_{ss}}. \tag{6.4.11}$$

如果测量的交流信号频率很高,则界面态的充放电跟不上外加电压的变化,这时测到的 MOS 电容称为高频电容 C_{HF}:

$$\frac{1}{C_{HF}}=\frac{1}{C_{ox}}+\frac{1}{C_s}. \tag{6.4.12}$$

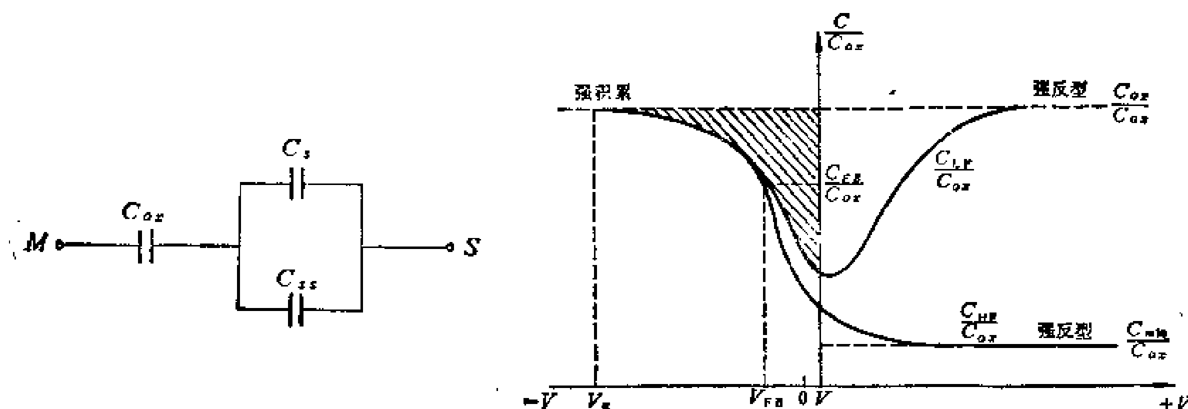


图 6.4.3 MOS 电容的低频等效电路　　图 6.4.4 p 型衬底实际 MOS 电容的 C-V 特性

将式(6.4.11)和式(6.4.12)中的 C_s 消去,可求出界面态电容:

$$C_{ss}=C_{ox}\left(\frac{1}{\frac{C_{ox}}{C_{LF}}-1}-\frac{1}{\frac{C_{ox}}{C_{HF}}-1}\right). \tag{6.4.13}$$

对于 p 型衬底的 MOS 电容试样, 实验测得的高频和低频 C-V 曲线如图 6.4.4 所示, 它与图 6.4.1 理想 MOS 电容的 C-V 曲线有所不同: ① C-V 曲线的平带电压不等于零,这是由于氧化层电荷的存在所造成; ②在平带和耗尽区域, 低频 C-V 曲线与高频 C-V 曲线不重合,这是由于界面态的影响. 界面态电容对低频电容有贡献而对高频电容没有贡献, 所以低频电容比高频电容来得大. 由同一电压下的高频电容和低频电容值根据式(6.4.13)可算出界面态电容, 再由式(6.4.10)求出界面态密度, 得到界面态密度随外加电压的变化情况. 半导体表面势是随外加电压变化的,若推导出两者间的关系, 则可求得界面态密度随表面势变化的曲线,进而求得界面态密度在半导体禁带中的能量分布. 下面仍以 p 型衬底 MOS 电容为例推导如下: 设金属栅电极上的电荷为 Q,加在 MOS 电容两端的电压为 V,则

$$V=V_{ox}+\Psi_s \tag{6.4.14}$$

V_{ox} 为降落在氧化层上的电压．因为低频电容 $C_{LF}=\frac{dQ}{dV}$，氧化层电容 $C_{ox}=\frac{dQ}{dV_{ox}}$，因此

$$C_{ox}dV_{ox}=C_{LF}dV. \tag{6.4.15}$$

将式(6.4.14)代入上式，可以得到

$$d\Psi_s=\left[1-\frac{C_{LF}(V)}{C_{ox}}\right]dV, \tag{6.4.16}$$

经积分后得到

$$\Psi_s=\int_{V_a}^{V}\left[1-\frac{C_{LF}(V)}{C_{ox}}\right]dV+\Delta, \tag{6.4.17}$$

式中 V_a 为强积累区所对应的外加电压，Δ 是积分常数．式(6.4.17)中的积分项是图(6.4.4)中准静态(低频)$\frac{C_{LF}}{C_{ox}}-V$ 曲线与 $V=V$，$\frac{C_{LF}}{C_{ox}}=1$ 及 $V=V_a$ 所包围的面积，即图中的阴影部分，它的大小可直接读出．若积分常数Δ确定后，则表面势与外加电压的关系由式(6.4.17)求得．积分常数的确定有三种方法：

(1) 由平带电压 V_{FB} 确定积分常数

当 $V=V_{FB}$ 时，$\Psi_s=0$，则由式(6.4.17)可得

$$\Delta=-\int_{V_a}^{V_{FB}}\left[1-\frac{C_{LF}(V)}{C_{ox}}\right]dV, \tag{6.4.18}$$

积分常数Δ就是外加电压从强积累区的 V_a 变化到平带电压 V_{FB} 时半导体表面势的变化．由高频 C-V 曲线上得出氧化层电容 C_{ox} 和高频最小电容 C_{min} 后，由式(6.4.6)和式(6.4.7)求出浅受主杂质浓度 N_A，$N_A\approx p_0$，再由式(6.4.3)和式(6.4.4)求出归一化平带电容$\frac{C_{LF}}{C_{ox}}$，然后在高频 C-V 曲线上定出平带电压 V_{FB}，积分常数就是图 6.4.5 中的阴影部分(V_aAB)．读出该部分的面积，则积分常数Δ即可求得．或由图 6.4.5 的面积(ABCD)可直接求出表面势

$$\Psi_s=\int_{V_{FB}}^{V}\left[1-\frac{C_{LF}(V)}{C_{ox}}\right]dV. \tag{6.4.19}$$

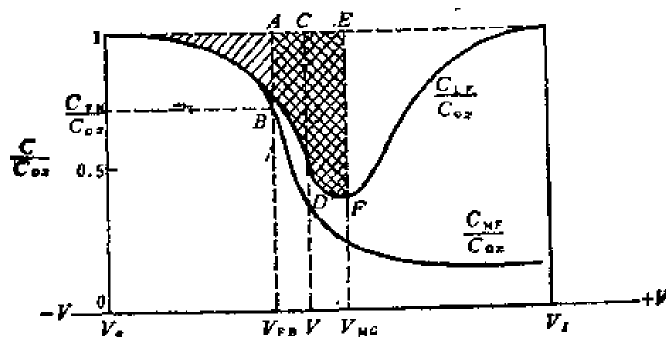


图 6.4.5 积分常数的确定

(2) 由禁带中央点电压 V_{MG} 确定积分常数

这方法是在高频 C-V 曲线上定出当界面处 E_F 与禁带中央点 E_i 相等时的表面势 $\Psi_s(V_{MG})$

所对应的外加电压 V_{MG}. 先求出归一化禁带中央点电容$\frac{C_{MG}}{C_{ox}}$:

$$\frac{C_{MG}}{C_{ox}}=\frac{C_{SM}}{C_{SM}+C_{ox}},\tag{6.4.20}$$

$$C_{SM}=\sqrt{\frac{q^2\epsilon\epsilon_0 N_A}{2kT\ln\frac{N_A}{n_i}}},\tag{6.4.21}$$

或由式(6.4.6),式(6.4.21),式(6.4.7)和(6.4.20)可求得

$$\frac{C_{MG}}{C_{ox}}=\frac{\sqrt{2}\left(\frac{C_{min}}{C_{ox}}\right)}{(\sqrt{2}-1)\left(\frac{C_{min}}{C_{ox}}\right)+1},\tag{6.4.22}$$

然后在高频 C-V 曲线上定出$\frac{C_{MG}}{C_{ox}}$所对应的外加电压 V_{MG}, 此时,

$$\begin{aligned}\Delta&=\Psi_s(V_{MG})-\int_{V_a}^{V_{MG}}\left[1-\frac{C_{LF}(V)}{C_{ox}}\right]dV\\&=kT\ln\frac{N_A}{n_i}-\int_{V_a}^{V_{MG}}\left[1-\frac{C_{LF}(V)}{C_{ox}}\right]dV.\end{aligned}\tag{6.4.23}$$

式(6.4.23)中的积分项为图 6.4.5 中阴影部分(V_aEF), 图中 ABEF 的面积为 $\frac{kT}{q}\ln\frac{N_A}{n_i}$.

(3) 从强积累区电压 V_a 到强反型区电压 V_I 的积分中定出积分常数

如图 6.4.6 所示 p 型半导体在强积累区时表面势 $\Psi_s(V_a)$ 为负, 表面处费米能级与价带顶的距离是

$$\delta_a=-\xi_p+q\Psi_s(V_a),\tag{6.4.24}$$

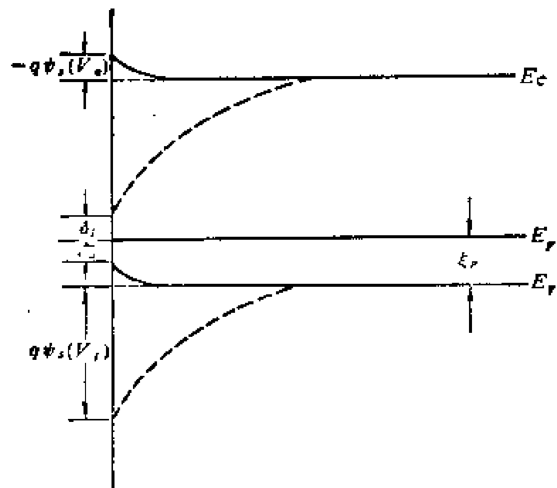


图 6.4.6 强积累(实线)和强反型(虚线)时的能带图

而在强反型时表面势 $\Psi_s(V_I)$ 为正, 表面处费米能级与导带底的距离是

$$\delta_I=E_g-q\Psi_s(V_I)-\xi_p.\tag{6.4.25}$$

可以认为 $\delta_a=\delta_I$, 因而得到

$$\Psi_s(V_a)+\Psi_s(V_I)=\frac{1}{q}(E_g-2\xi_p)=\frac{2}{q}(E_i-E_F)_{体内}. \tag{6.4.26}$$

由式(6.4.17)知，当 $V=V_a$ 和 V_I 时，

$$\Psi_s(V_a)=\Delta, \tag{4.6.27}$$

$$\Psi_s(V_I)=\int_{V_a}^{V_I}\left[1-\frac{C_{LF}(V)}{C_{ox}}\right]dV+\Delta. \tag{6.4.28}$$

所以

$$\Delta=\frac{1}{2}\left\{\Psi_s(V_a)+\Psi_s(V_I)-\int_{V_a}^{V_I}\left[1-\frac{C_{LF}(V)}{C_{ox}}\right]dV\right\} \tag{6.4.29}$$

将式(6.4.26)代入上式得

$$\Delta=\frac{kT}{q}\ln\frac{N_A}{n_i}-\frac{1}{2}\int_{V_a}^{V_I}\left[1-\frac{C_{LF}(V)}{C_{ox}}\right]dV. \tag{6.4.30}$$

当高频 C-V 曲线的形状不发生畸变时，上述三种方法所确定的积分常数 Δ 是互相符合的。当界面态密度较大时，有可能引起高频 C-V 曲线的畸变，这时若在平带点附近的界面态密度较小时可用第一种方法求积分常数．在禁带中央点附近的界面态密度较小时，可用第二种方法．而这二点附近的界面态密度均较大时，则可采用第三种方法求积分常数．求出积分常数后，由式(6.4.17)对外加电压 V 逐次积分计算 Ψ_s 和 V 的关系．费米能级在表面的位置就是相应的界面态能级 E_s 的位置，这个能级相对于价带顶的能量为

$$E_s-E_V=\frac{1}{2}E_g-(E_i-E_F)_{体内}\pm q|\Psi_s|. \tag{6.4.31}$$

耗尽区和反型区上式取“+”号，积累区上式取“－”号．

6.4.2 实验装置

本实验用 1MHz 高频 C-V 曲线与准静态 C-V 曲线的联合测量来计算 MOS 电容的 Si-SiO_2 界面态密度．准静态法与低频法相似，它用一个变化速率很慢的线性扫描电压来代替变化的偏压和低频信号．整个实验装置如图 6.4.7，超低频信号发生器产生一个缓慢变化的线性扫

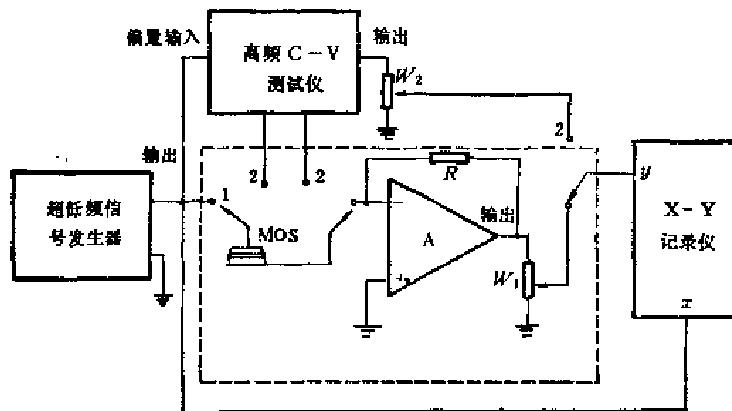


图 6.4.7　实验装置方块图．1．准静态；2．高频

描电压(称为斜坡电压)加在 MOS 电容上,当电压变化时,流过 MOS 电容的位移电流是

$$i_d = -CA\frac{dV}{dt}, \tag{6.4.32}$$

其中 A 为 MOS 电容的金属栅电极面积若 $\frac{dV}{dt}$ 等于常数,则由位移电流可求出 MOS 电容 C. 斜坡电压可以是三角波或锯齿波,输出电压的幅度约 $-30V \sim +30V$. 测量时 $\frac{dV}{dt}$ 一般取 10～100 mV/s, 如果 MOS 电容值为 20pF, 则相应的位移电流约为 $10^{-12} \sim 10^{-13}$A 的数量级. 图 6.4.7 中运算放大器 A 实际上是一个静电计用来测量位移电流,它可测量的最小电流为 10^{-14}A, 响应时间约为秒以下. 当斜坡电压的变化足够慢,使界面态始终跟上电压的变化而充放电, 则 X-Y 记录仪上所得到的就是 MOS 电容的准静态 C-V 曲线.

MOS 电容的高频 C-V 曲线可用上海电子器材厂的 CTG-1 型高频 C-V 特性测试仪测量, 该测试仪的交流信号频率为 1MHz, 电容最大量程为 200pF. 图 6.4.7 中电位器 W_1 和 W_2 是用来调节静电计(或微电流计)和高频 C-V 特性测试仪的输出电压,使得 X-Y 记录仪上高频 C-V 曲线和准静态 C-V 曲线在强积累区重合如前图 6.4.4 所示.

样品盒的作用是使试样光屏蔽和电磁屏蔽. 若 MOS 电容试样为一管芯, 则试样的半导体一端与一金属板接触,金属栅电极与探针接触.

6.4.3 实验方法

1. 试样制备

MOS 电容试样的衬底材料为 10Ω·cm 左右的 p 型硅片(n 型硅片亦可以),晶向(100),硅片的正面抛光,背面磨毛. 热生长氧化层在双层石英炉管内进行,内外炉管间通氮气隔离. 热氧化可以是湿氧氧化或干氧氧化,氧化层厚度一般在 0.1～0.2μm 左右. 试样热氧化后可以进行磷处理和氮气退火, 以降低界面态. 然后用椭圆偏振仪测量试样的氧化层厚度. 将试样的背面氧化层用氢氟酸腐蚀掉,在真空中蒸金作为欧姆接触电极,再将试样的正面在真空中通过掩膜版蒸铝(直径 $\phi \approx 500\mu m$)后即制成 MOS 电容管芯.

用作准静态法测试的 MOS 电容试样,它的漏电流要小,一般希望能小于 1×10^{-13}A(外加电压为 10～15V). 用作高频 C-V 测试的试样, 它的欧姆接触电极的性能必须良好. 检查办法是根据 $C'_{ox} = \frac{\epsilon_{ox}\epsilon_0}{d_{ox}}A$, 求得的电容($A$ 为 MOS 电容铝栅电极的面积)与用高频 C-V 仪在强积累区测得的 MOS 电容值应大致相等. MOS 电容的管芯应保存于干燥器内,试样表面保持清洁. 为了便于保存亦可以将 MOS 电容管芯封装于晶体管管座上,这种管座本身的绝缘性能要好,漏电流小于 10^{-13}A.

2. 测试条件

(1) 准静态条件: 为了判断测试是否满足准静态条件,改变斜坡电压的变化速率,观察各次测得的准静态 C-V 曲线是否重合. 在室温下, 大多数硅试样斜坡电压的变化速率在 100mV/s

以下时，可以获得准静态 C-V 曲线.

(2) 在测量高频和准静态 C-V 曲线中需注意下例几点：

① 分布电容的扣除. 使探针和 MOS 电容的铝栅电极不接触，用同样的准静态测试条件在 X-Y 记录仪上绘出一条直线作为电容的零线，以便扣除分布电容的影响.

② 绘图图纸上 X-Y 座标轴的零点要确定.

③ 定出绘图图纸上 X, Y 座标轴上每厘米代表的电压和电容值.

(3) 数据处理：从绘图纸上描绘出的高频和准静态 C-V 曲线中，用数格子的方法计算面积来求得积分常数 Δ，然后再求出 N_{ss}-E_s 曲线. 若有微型计算机，则在测试时可将高频和准静态 C-V 曲线的数据，通过接口直接输入计算机，然后进行数据的实时处理，最后将 N_{ss}-E_s 曲线打印出来.

6.4.4 应用

1. 测量 Si-SiO_2 界面态在禁带中的能量分布

硅的界面态能级在能量上是连续分布于半导体的整个禁带之中，在禁带中央处的界面态密度最低，向导带底和价带顶二侧逐渐增大呈 U 形分布. 准静态法能测出的界面态密度范围约 10^{10}～$10^{12}/cm^2 \cdot eV$，能适用的能量范围约为禁带中央点到平带点，因此准静态法只能测到硅的界面态密度 U 形分布曲线的一部分.

2. 1MeV 电子束辐照对 Si-SiO_2 界面态的影响

测量电子束辐照前后的界面态密度的增加及退火后界面态密度的减小，从而研究 Si-SiO_2 界面态的模型和起因.

参考文献

[1] W. R. Rungan, *Semiconductor Measurement and Instrumentation*, (1975) McGraw-Hill Book Company.

[2] *NBS Special Publication*, 400-10 (1974).

[3] A. Ublir, Jr., *Bell System Tech. J.*, **34** (1955), 105.

[4] F. M. Smits, *Bell System Tech. J.*, **37** (1958) 711.

[5] W. M. Bullis, F. H. Brewer, C. D. Kolstad and L. J. Swartzendruber, *Solid State Electron.*, **11** (1968) 639.

[6] 叶良修编著，半导体物理学，高等教育出版社，(1984)，第五章.

[7] 1982 *Annual Book of ASTM Standards*, Parts 43, F391, (1982).

[8] W. Van Roosbroeck, *Phys. Rev.*, **101** (1956) 1713.

[9] 1982 *Annual Book of ASTM Standards*, Parts 43, F28, (1982).

[10] C. T. Sah, L. Forbes, L. L. Rosier and A. F. Tasch, Jr., *Solid State Electron.*, **13** (1970) 759.

[11] D. V. Lang, *J. Appl. Phys.*, **45** (1974) 3014.

D. V. Lang, *Topics in Applied Physics*, Vol. 37, *Thermally Stimulated Relaxation in Solids*, Edti-

or P. Braunlich, Springer-Verlang, New York, (1979), p. 96.
[12] Kuniniro Asada and Takuo Sugano, *Rev. Sci Instrum.*, **53**, (1982) 1001.
[13] E. H. Nicollian and A. Goetjberger, *Bell System Tech. J.*, **46** (1976) 1055.
[14] R. Castangne and A. Vapaille, *Surface Sci.*, **28** (1971) 157.
M. Kukn, *Solid State Electron.*, **13** (1970) 873.

第七章　固体光谱

张存洲　王华馥　　　王卫国
(南开大学物理系)　(同济大学物理系)

光与物质相互作用引起光的吸收、反射和散射等，这些现象的规律是和物质的电子结构和原子结构及其运动有关的．光谱方法是测量吸收、反射和散射等与波长的关系以探明物质中电子和原子的状态及运动．固体光谱是研究各种固体(半导体、绝缘体和金属)的能带结构、杂质状态和各种元激发的有力工具．无论从方法上或从研究内容上讲这是一个非常广泛的领域，本章限于介绍用从紫外光及可见光到红外光波段，研究能量不太高的各种元激发(诸如最外层电子、激子、声子和电磁激元等)的方法．另外，发光谱和杂质态的吸收谱在第八章中讲述．

紫外及可见光谱(§7.1)和红外光谱(§7.2)是测量光的吸收和反射与波长的关系．两种方法都可以研究固体中电子的激发，前者适用于禁带宽度较大的情况，后者适用于窄禁带半导体、带内跃迁和杂质态的研究等．红外光谱是研究晶格振动谱的主要方法之一．利用喇曼效应的喇曼光谱(§7.3)和布里渊光谱(§7.4)则是测量散射光的波长；前者主要用于研究固体中的光学声子谱及相应能量的其它元激发；后者用于研究声学声子谱及能量甚低的元激发(如磁振子等)．

§7.1　紫外及可见光谱

张存洲

大多数的绝缘体和半导体的基本吸收的波长落在紫外和可见光谱波段．它们的基本吸收相应于电子由价带的能级到导带的各能级之间的跃迁．通常采用的光谱实验方法是吸收光谱和反射光谱．与原子或分子光谱相比，固体光谱有自己的特点：首先，固体的能带是准连续能级，所以得到的光谱一般是连续的，因此所涉及的是连续谱的分析；其次，在基本吸收区固体是一吸收介质，光谱的分析是和光在介质中的传播分不开的，既要考虑吸收，也要考虑折射，因此需用复介电函数来描述．关于带隙中能级的吸收谱，虽然也出现在紫外及可见光谱区，但已在其它章节中阐述，这里将不再涉及．

7.1.1　基本原理

1．光在吸收媒质中传播的经典描述

光波在吸收媒质中传播的理论是基于麦克斯韦电磁场方程．若只涉及电中性媒质，对于电场强度矢量 $\boldsymbol{E}$ 有下面的方程：

$$\nabla^2\boldsymbol{E}-\sigma\mu\mu_0\frac{\partial\boldsymbol{E}}{\partial t}-\mu\mu_0\varepsilon\varepsilon_0\frac{\partial^2\boldsymbol{E}}{\partial t^2}=0,\tag{7.1.1}$$

式中 ε_0 和 μ_0 是自由空间的介电常数和磁导率；ε 和 μ 是媒质的相对介电常数和相对磁导率. 对于磁场矢量 $\boldsymbol{H}$ 可获得类似方程. $\boldsymbol{E}$ 或 $\boldsymbol{H}$ 的一个分量的解可以写成

$$U_x = U_0\exp[\mathrm{i}\omega(t - x/v)]. \tag{7.1.2}$$

若满足条件

$$1/v^2 = \mu\varepsilon\mu_0\varepsilon_0 - \mathrm{i}\sigma\mu\mu_0/\omega, \tag{7.1.3}$$

则这解满足方程式. 这里 $v = c/N$，c 是真空中光速，N 是媒质的复折射率，且 $N^2 = \varepsilon_c = \varepsilon_r - \mathrm{i}\varepsilon_i$，$\varepsilon_c$ 是媒质的复介电函数，ε_r 和 ε_i 分别是其实部和虚部.

考虑到自由空间中，$N=1$，$\varepsilon=1$，$\mu=1$ 和 $\sigma=0$，则媒质中

$$\varepsilon_c = \mu\varepsilon - \mathrm{i}\sigma\mu/\omega\varepsilon_0. \tag{7.1.4}$$

可见，当电导率 σ 不等于零时，介电函数和折射率都是复数. 复折射率可用

$$N = n - \mathrm{i}\kappa \tag{7.1.5}$$

来表示，n 是通常意义下的折射率，κ 称消光系数. 式中的负号是针对电场 $\boldsymbol{E}$ 取 $\mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega t}$ 而言的. 由此得出

$$U_x = U_0\exp(\mathrm{i}\omega t)\exp(-\mathrm{i}\omega nx/c)\exp(-\omega\kappa x/c), \tag{7.1.6}$$

这个表达式可看成表示一个频率为 $\omega/2\pi$ 的波，以速度为 c/n 传播且遭受衰减或吸收. 考虑到对光学性质有实际意义的场合，多可取 $\mu=1$，则由式(7.1.4)和式(7.1.5)可得出

$$\left.\begin{aligned} \varepsilon_r &= n^2 - \kappa^2 = \varepsilon \\ \varepsilon_i &= 2n\kappa = \sigma/\omega\varepsilon_0 \end{aligned}\right\} \tag{7.1.7}$$

应当指出，σ 是有关光频的电导率，且一般不等于直流或低频的电导率 σ_0.

在介质中的电场强度 $\boldsymbol{E}$，电位移矢量 $\boldsymbol{D}$ 和电极化强度 $\boldsymbol{P}$ 之间满足如下关系：

$$\boldsymbol{D} = \varepsilon_0\boldsymbol{E} + \boldsymbol{P}. \tag{7.1.8}$$

而且我们知道 $\mathrm{d}\boldsymbol{P}/\mathrm{d}t$ 具有电流密度 $\boldsymbol{j}$ 的意义，则有

$$\boldsymbol{j} = \mathrm{d}\boldsymbol{P}/\mathrm{d}t = (\varepsilon_c - 1)\varepsilon_0\mathrm{d}\boldsymbol{E}/\mathrm{d}t = \mathrm{i}\omega(\varepsilon_r - 1)\varepsilon_0\boldsymbol{E} + \omega\varepsilon_i\varepsilon_0\boldsymbol{E}. \tag{7.1.9}$$

上式表明，在吸收介质中，电流 $\boldsymbol{j}$ 分为两部分，一部分与电场 $\boldsymbol{E}$ 的位相差 $\pi/2$，即式(7.1.9)右端第一项，称为极化电流；另一部分则与电场同位相，即式(7.1.9)右端第二项，称为传导电流. 前者因电流与电场位相差 $\pi/2$，所以对一个周期平均，电场作功为零，不消耗电磁场能量；而后者具有欧姆定律形式 $\boldsymbol{j} = \sigma\boldsymbol{E}$，其中光频电导率 $\sigma = \omega\varepsilon_0\varepsilon_i$，所以要消耗电磁场能量，单位时间消耗的能量即消耗功率正比于 σE^2. 电磁场所损耗的能量正是介质所吸收的能量，所以介电函数的虚部 ε_i 与光吸收功率之间存在着内在联系.

由于电磁场的能流以坡印廷矢量表示，它正比于电场和磁场矢量振幅的乘积，而两者都有 $\exp(-\omega\kappa x/c)$ 项，因此衰减为 $\exp(-2\omega\kappa x/c)$. 媒质的吸收系数 α 为

$$\alpha = 2\omega\kappa/c = 4\pi\kappa/\lambda_0, \tag{7.1.10}$$

式中 λ_0 是自由空间的波长，吸收系数 α 的物理意义是波的能量在 $1/\alpha$ 距离上减弱到 $1/\mathrm{e}$. 均匀介质对光的吸收额和吸收介质厚度的关系，遵从朗伯定律：

$$I(\omega) = I_0(\omega)\mathrm{e}^{-\alpha(\omega)x}. \tag{7.1.11}$$

该定律是分光光度法的理论基础. 式(7.1.11)中 $I_0(\omega)$ 和 $I(\omega)$ 分别是入射光和透射光的强度，x 为光束透过介质的长度.

当光线入射到平行的透明薄板时，在薄板内部将产生多次反射，对某些波长会出现相长或相消干涉. 如果进行透射光谱测量，就会得到一系列条纹，由此可以较准确地求得折射率，这称之为"沟槽光谱"(channeled spectrum). 如果薄层中有吸收存在，条纹的反衬就会减低甚至消失. 这时光谱透射比可表示为

$$T=(1-R)^2(1+\kappa^2/n^2)/[\exp(\alpha d)-R^2\exp(-\alpha d)], \tag{7.1.12}$$

式中 d 为薄板厚度，R 为光谱反射比. 在半导体的透射实验中，一般 $\kappa^2\ll n^2$，而且满足条件 $\exp(2\alpha d)\gg R^2$，因而光谱透射比可简化为

$$T=(1-R)^2\exp(-\alpha d). \tag{7.1.13}$$

以上光谱透射比的表达式中都包含光谱反射比 R. 在通过透射测量而求取材料的 α 值时，如果适当波长的折射率已知，就能计算出 R 的值来；或者测量不同厚度的同一种试样，以消去 $(1-R)^2$ 项；或者可以在一个厚的即全吸收的试样上直接测量光谱反射比，随后把这试样磨薄到可以测量透射[1].

通常在上述类型的实验中，只能在一些吸收微弱的材料，也就是当试样的厚度只是 $1/\alpha$ 的几倍时，才能分别确定 n 及 κ. 对于一些吸收性强的、光学性质近似金属的材料说来，就必须测偏振光的反射或测量相当宽波段的光谱反射比来求出 n 和 κ 来.

光在吸收媒质表面的反射和折射，与无吸收媒质相比复杂得多. 虽然斯涅耳定律和菲涅耳定律仍然成立，但由于折射率是复数，折射角也变成复数了. 折射波中的等相位面和等振幅面不再重合，而反射波一般是椭圆偏振光. 下面的讨论也仅限制在各向同性介质情况.

当光波垂直入射时，反射波与入射波的振幅比为

$$E_r/E_i\equiv r(\omega)=(n-i\kappa-1)/(n-i\kappa+1)=|r|e^{i\theta}, \tag{7.1.14}$$

其中 E_i 和 E_r 分别是入射和反射光波的电场分量的振幅，θ 为反射过程的位相变化. 由式(7.1.14)易得:

$$\left.\begin{aligned}&R=|E_r|^2/|E_i|^2=|r|^2=[(n-1)^2+\kappa^2]/[(n+1)^2+\kappa^2]\\&\mathrm{tg}\theta=-2\kappa/(n^2+\kappa^2-1)\end{aligned}\right\} \tag{7.1.15}$$

可见，只需测得 R 和 θ，就能定出光学常数 n 和 κ，还可进一步推算出复介电函数的实部 ε_r 和虚部 ε_i. 实际上测量相移 θ 是很困难的，但可利用 θ 和 $|r|$ 之间的类似的 Kramers-Kronig 关系，由测量的光谱反射比 $R(\omega)$ 来推算出相移谱 $\theta(\omega)$. 由式(7.1.14)有

$$\ln r=\ln|r|+i\theta,$$

这函数的实部与虚部有一定的互易关系:

$$\theta(\omega)=-\frac{\omega}{\pi}\mathrm{P}\int_0^\infty\frac{2\ln|r(\omega')|}{\omega'^2-\omega^2}d\omega'=-\frac{\omega}{\pi}\mathrm{P}\int_0^\infty\frac{\ln R(\omega')}{\omega'^2-\omega^2}d\omega', \tag{7.1.16}$$

式中 P 表示科希积分主值:

$$\mathrm{P}\int_0^\infty\equiv\lim_{a\to0}\left(\int_0^{\omega-a}+\int_{\omega+a}^\infty\right).$$

进行部分积分后，可得

$$\theta(\omega)=\frac{1}{2\pi}\int_0^{\infty}\ln\left|\frac{\omega'-\omega}{\omega'+\omega}\right|\frac{\mathrm{d}\ln R(\omega')}{\mathrm{d}\omega'}\mathrm{d}\omega'. \tag{7.1.17}$$

这是一个极为重要的关系式，因为它表明：原则上在整个频率范围内进行光谱反射比的单独测量，就能确定任何频率的相位角．实际上，不可能也并不需要从0至∞的所有频率做反射测量．因为式(7.1.17)中光谱反射比为常数的频率区间对积分没有贡献；此外，在频率区间 $\omega'\gg\omega$ 和 $\omega'\ll\omega$ 的情况下，其贡献也不大，这是因为在这种情况下，"权重"函数 $\ln\left|\frac{\omega'-\omega}{\omega'+\omega}\right|$ 已接近于零．因而由实验上在有限波段测得的光谱反射比数据的基础上，进行适当的外推程序[4]，然后利用式(7.1.17)由电子计算机进行数值积分求得相移角 $\theta(\omega)$．最后通过下式求得光学常数：

$$\kappa=-2\sqrt{R}\sin\theta/(1+R-2\sqrt{R}\cos\theta)$$

及

$$n=(1-R)/(1+R-2\sqrt{R}\cos\theta).$$

上述的反射光谱方法，初看起来对求得固体材料的光学常数并不直接，但实际上此方法对研究晶体中电子能带结构和晶格振动起了很大的作用．

2．电子带际光学跃迁与光吸收的微观说明[2,3]

电子带际光学跃迁有直接跃迁与间接跃迁之分．前者是只由光子的作用所引起的电子从价带到导带的光学跃迁过程；后者是由光子和声子共同参与下的电子带际光学跃迁．两种跃迁又都可分为允许跃迁和禁戒跃迁两种情况．

在光波作用下，晶体内电子的总哈密顿量包括入射光波电磁场的矢势 $\boldsymbol{A}$：

$$H=(1/2m)(\boldsymbol{P}+e\boldsymbol{A})^2+V(\boldsymbol{r}), \tag{7.1.18}$$

式中 $\boldsymbol{P}$ 是电子的动量，$V(\boldsymbol{r})$ 是周期性晶体势．描述辐射与电子相互作用的一级微扰算符是与时间有关的线性项

$$H'=(e/m)\boldsymbol{A}\cdot\boldsymbol{P}, \tag{7.1.19}$$

而对于平面电磁波来说，其矢势可以写为

$$\boldsymbol{A}=A_0\boldsymbol{e}_q\exp[\mathrm{i}(\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{r}-\omega t)]+\mathrm{C.C.} \tag{7.1.20}$$

式中 C.C. 表示复共轭项，$\boldsymbol{q}$ 和 $\boldsymbol{e}_q$ 分别是光子波矢及其在电场方向上偏振的单位矢量．在这里我们仅考虑与吸收有关的第一项而略去与发射有关的第二项．

一个电子由已填充的价带态 $E_{\mathrm{v}}(\boldsymbol{k}_{\mathrm{v}})$ 到空的导带态 $E_{\mathrm{c}}(\boldsymbol{k}_{\mathrm{c}})$ 的跃迁几率是

$$w(\omega,t,\boldsymbol{k}_{\mathrm{v}},\boldsymbol{k}_{\mathrm{c}})=\frac{e^2}{m^2\hbar^2}\left|\int_0^t\mathrm{d}t'\int_V\mathrm{d}\boldsymbol{r}\,\psi_{\mathrm{c}}(\boldsymbol{k}_{\mathrm{c}},\boldsymbol{r},t)\boldsymbol{A}\cdot\mathbf{P}\psi_{\mathrm{v}}(\boldsymbol{k}_{\mathrm{v}},\boldsymbol{r},t)\right|^2. \tag{7.1.21}$$

因为 ψ_{v} 和 ψ_{c} 是分别属于 E_{v} 和 E_{c} 的布洛赫型本征函数，故可写成

$$\psi_{\mathrm{v}}(\boldsymbol{k}_{\mathrm{v}},\boldsymbol{r},t)=\exp[-\mathrm{i}\hbar^{-1}E_{\mathrm{v}}(\boldsymbol{k}_{\mathrm{v}})t]\exp(\mathrm{i}\boldsymbol{k}_{\mathrm{v}}\cdot\boldsymbol{r})u_{\mathrm{v}}(\boldsymbol{k}_{\mathrm{v}},\boldsymbol{r}), \tag{7.1.22}$$

对 ψ_{c} 也有类似表达式．u_{v} 和 u_{c} 包含晶格周期性．将式(7.1.20)和(7.1.22)代入式(7.1.21)，并且利用 $\boldsymbol{E}=-\partial\boldsymbol{A}/\partial t$ 关系，可得

$$w(\omega,t,\boldsymbol{k}_{\mathrm{v}},\boldsymbol{k}_{\mathrm{c}})=\frac{e^2E_0^2}{m^2\omega^2}\left|\int_0^t\mathrm{d}t'\exp[\mathrm{i}\hbar^{-1}(E_{\mathrm{c}}-E_{\mathrm{v}}-\hbar\omega)t']\boldsymbol{e}_q\cdot\boldsymbol{M}_{\mathrm{vc}}\right|^2. \tag{7.1.23}$$

上式中矩阵元是

$$e_q\cdot M_{vc}=\int_V \mathrm{d}r\exp[-\mathrm{i}(k_c-q)\cdot r]u_c^* e_q\cdot\nabla\exp(\mathrm{i}k_v\cdot r)u_v. \tag{7.1.24}$$

只有满足条件 $k_c-q=k_v+G$(G是倒格矢)时，矩阵元才不得零. 因为光波波矢与布里渊区线度相比是非常小的，它可以被略去，对第一布里渊区可有 $k_c=k_v$，这是不考虑声子参与的直接跃迁的情况. 做式(7.1.23)中积分，得到

$$w(\omega,t,k_v,k_c)=\frac{e^2E_0^2}{m^2\omega^2}\left|\frac{\exp[\mathrm{i}(E_c-E_v-\hbar\omega)t/\hbar]-1}{\mathrm{i}(E_c-E_v-\hbar\omega)/\hbar}e_q\cdot M_{vc}\right|^2,$$

由此可进一步得出单位时间的跃迁几率

$$\frac{\mathrm{d}w}{\mathrm{d}t}=\frac{e^2E_0^2}{m^2\omega^2}|e_q\cdot M_{vc}|^2 2\pi\hbar\delta(E_c-E_v-\hbar\omega),$$

而单位时间单位体积中，在一价带和导带所有能态之间的跃迁几率需对整个第一布里渊区求积分：

$$W_{vc}=\frac{\hbar e^2E_0^2}{2\pi^2m^2\omega^2}\int \mathrm{d}k|e_q\cdot M_{vc}|^2\delta(E_c-E_v-\hbar\omega). \tag{7.1.25}$$

由上式中 δ 函数可知，只有初态和末态的能量差等于光子能量时，跃迁几率才不等于零.

入射平面波所受能量损失等于 $W_{vc}\cdot\hbar\omega$，而由宏观电磁理论知道这个能量损失可表示为 $\frac{1}{2}\sigma E_0^2$，因此与频率有关的电导率 $\sigma=2W_{vc}\hbar\omega/E_0^2$，而且介电函数的虚部

$$\varepsilon_i(\omega)\propto\frac{4\hbar^2e^2}{\pi m^2\omega^2}\int_V \mathrm{d}k|e_q\cdot M_{vc}|^2\delta(E_c-E_v-\hbar\omega), \tag{7.1.26}$$

这表明介电函数虚部是由能量差为 $\hbar\omega$ 的态之间所有可能的直接带际跃迁所确定的，而矩阵元 $e_q\cdot M_{vc}$ 依赖于初态和末态的波函数. 介电函数的实部可由介电函数虚部通过 Kramers-Kronig 关系式求出.

由于实际的能带结构是相当复杂的，不能对价带和导带深处的结构提出简单的模型，故将式(7.1.26)中对 k 的积分变换成对 $E_{vc}(=E_c-E_v)$的积分，且将对 E_{vc} 的积分分成按等能面积分和按能值积分两步进行. 利用 δ 函数关系，同时考虑到大多数情况下矩阵元 $e_q\cdot M_{vc}$ 是一缓变函数，在作连续谱分析时，可近似视为常量而提到积分号之外，因而介电函数虚部可近似表为

$$\varepsilon_i(\omega)\propto\frac{4\hbar^2e^2|e_q\cdot M_{vc}|^2}{\pi m^2\omega^2}\int_S\frac{\mathrm{d}S}{|\nabla_k(E_c-E_v)|_{E_c-E_v=\hbar\omega}}, \tag{7.1.27}$$

式中 $\mathrm{d}S$ 为等能面 E_{vc} 的面积元，积分遍及 k 空间中由 $E_{vc}=\hbar\omega$ 定义的等能面. 式(7.1.27)表明 $\varepsilon_i(\omega)$的变化主要决定于联合态密度

$$J_{vc}(w)=\int_S\frac{\mathrm{d}S}{|\nabla_k(E_c-E_v)|_{E_c-E_v=\hbar\omega}}. \tag{7.1.28}$$

联合态密度作为ω的函数，它的解析奇异点在 $\varepsilon_i(\omega)$中同样会出现，仅忽略了一个$|e_q\cdot M_{vc}|^2/\omega^2$的因子. 在 k 空间中，满足条件

$$\nabla_k[E_c(k)-E_v(k)]=\nabla_kE_c(k)-\nabla_kE_v(k)=0 \tag{7.1.29}$$

的某些 $\boldsymbol{k}$ 值点称为布里渊区中的临界点. 与此相应，在 $J_{vc}(\omega)$ 或 $\varepsilon_1(\omega)$ 中的奇异点则称为 van Hove 奇异点. 在这些奇异点处 $J_{vc}(\omega)$ 曲线的微商呈现某些典型的不连续性，如图 7.1.1 所示.

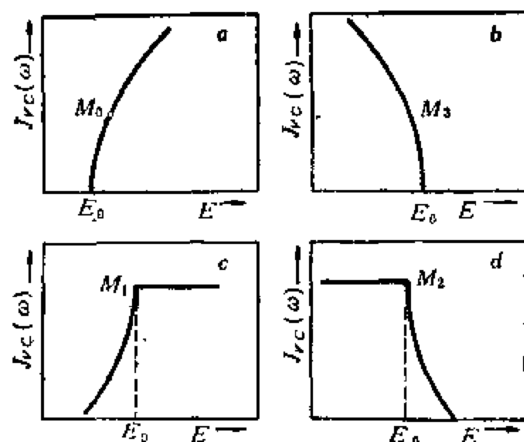


图 7.1.1　典型 $J_{vc}(\omega)$ 曲线

奇异点具有不同的类型. 将 $E_{vc}(\boldsymbol{k})$ 在临界点 $\boldsymbol{k}_0$ 附近作泰勒级数展开，并将坐标变换到主轴上，且忽略高次项，则 $E_{vc}(\boldsymbol{k})$ 可表示为如下形式：

$$E_{vc}(\boldsymbol{k})=E_{vc}(\boldsymbol{k}_0)+a(\Delta k_x)^2+b(\Delta k_y)^2+c(\Delta k_z)^2,$$

根据系数 a,b 和 c 的正负，可区分为四种不同类型的临界点或奇异点：$\mathrm{M_0,M_1,M_2}$ 和 $\mathrm{M_3}$，如表 7.1.1 所示. 由于能带结构在布里渊区中的对称性，临界点 $\boldsymbol{k}_0$ 通常位于布里渊区的某些高对称

表 7.1.1　临界点的不同类型

奇点类型	记号	a	b	c	等能面形状	联合态密度		联合态密度示意图（纵轴为联合态密度）
						$E<E_0$	$E>E_0$	
极小	M_0	+	+	+	椭　球	0	$C_0(E-E_0)^{1/2}$	[E_0, E]
鞍点	M_1	+	+	−	[$E<0$, $E>0$]	$C_0-C(E_0-E)^{1/2}$	C_0	[C_0, E_0, E]
鞍点	M_2	+	−	−	[$E>0$, $E<0$]	C_0	$C_0-C(E-E_0)^{1/2}$	[C_0, C, E_0, E]
极大	M_3	−	−	−	椭　球	$C_0(E_0-E)^{1/2}$	0	[E_0, E]

点，这样就为利用 $\varepsilon_i(\omega)$ 连续谱上微商不连续的能值(往往对应于某种类型的临界点) 去分析能带的位置提供了重要依据. 不过具体确定临界点在布里渊区中的位置并非易事，一般需要理论和实验的对比中，经过反复的探讨才能确定. 由于实验上并不易直接测量 $\varepsilon_i(\omega)$，实际上还是要利用反射光谱和吸收光谱测得光谱反射比和光谱透射比，求得吸收系数或经过Kramers-Kronig关系求得介电函数的虚部，再与能带理论计算出的 $\varepsilon_i(\omega)$ 进行比较分析，最终确定电子能带结构的各个参数. 这是理论与实验紧密结合的一个例子. 半导体 Ge 晶体的基本反射光谱如图 7.1.2 所示，与其相应的 Ge 的介电函数虚部 $\varepsilon_i(\omega)$ 示于图 7.1.3. 在图 7.1.4 中我们可以看到 Ge 的电子能带结构中几种典型的临界点.

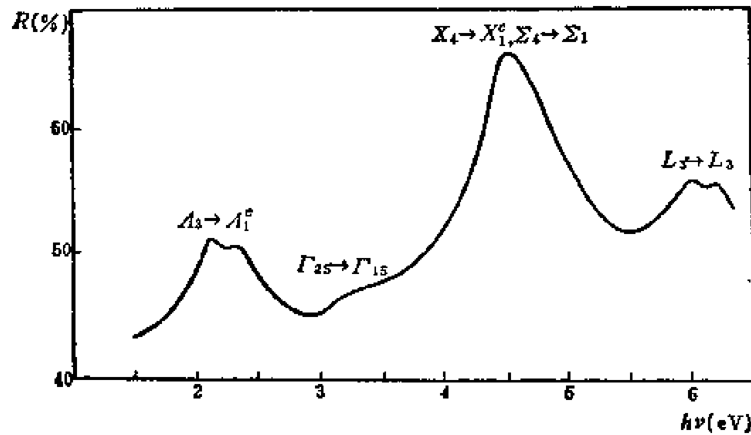


图 7.1.2 Ge 的基本反射光谱

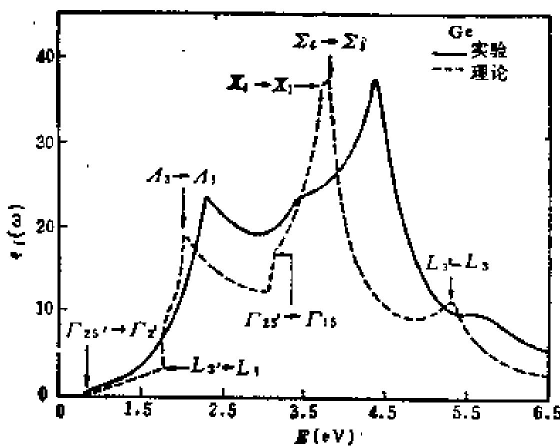


图 7.1.3 Ge 的 $\varepsilon_i(\omega)$ 曲线

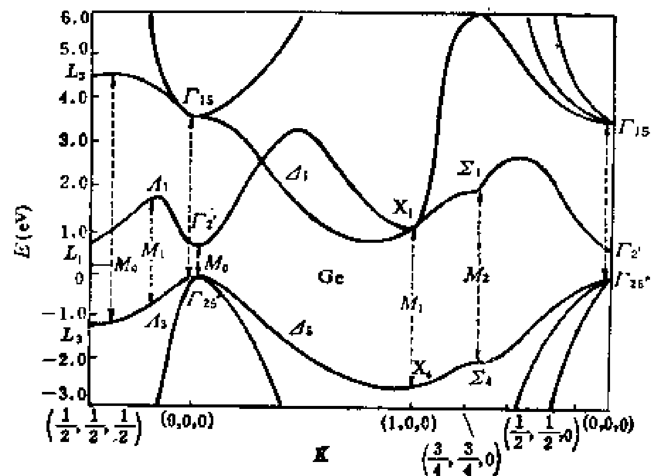


图 7.1.4 Ge 的能带结构

在半导体导带和价带间最小能隙处，是带际跃迁的阈值，故存在M_0类型的临界点(极小值). 为简单起见，我们假定导带底的电子和价带顶的空穴有效质量是各向同性的，分别为 m_e^* 和 m_h^*. 如此，在临界点 $\boldsymbol{k}_0$ 处附近能量函数可表示为

$$E_c - E_v = E(\boldsymbol{k}_0) + (\hbar^2/2m^*)|\boldsymbol{k} - \boldsymbol{k}_0|^2,$$

式中折合有效质量 $m^* = m_e^* \cdot m_h^* / (m_e^* + m_h^*)$，而 $E(\boldsymbol{k}_0) = E_g$，称为禁带宽度. 将上述结果代入式

(7.1.27)，对于 $\hbar\omega \geqslant E_g$ 的情况有

$$\varepsilon_i(\omega) \propto \frac{8\hbar^2 e^2}{m^2\omega^2}\left(\frac{2m^*}{\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}} |\boldsymbol{e}_q \cdot \boldsymbol{M}_{vc}|^2 (\hbar\omega - E_g)^{\frac{1}{2}}, \qquad (7.1.30)$$

这相应于允许直接跃迁的情况．可以证明，在禁戒直接跃迁时，有

$$\varepsilon_i(\omega) \propto \frac{8\hbar^2 e^2}{m^2\omega^2}\left(\frac{2m^*}{\hbar^2}\right)^{\frac{5}{2}} \left|\frac{\partial \boldsymbol{e}_q \cdot \boldsymbol{M}_{vc}}{\partial |\boldsymbol{k}|}\right|^2 (\hbar\omega - E_g)^{\frac{3}{2}}. \qquad (7.1.31)$$

到目前为止，我们的讨论仅限于吸收光子而引起的直接带际跃迁．然而晶体中的电子既可以和入射光波相互作用，也可以和晶体中存在的晶格振动、杂质原子以及位错等缺陷相互作用，它们可以成为电子系统的动量或波矢量源，但几乎不提供能量．电子跃迁所需的绝大部分能量来自于辐射，而几乎全部波矢量来自晶格振动或缺陷．这样的带际跃迁称为电子间接带际跃迁．经分析得知，其介电函数虚部 $\varepsilon_i(\omega)$ 的频率关系与直接带际跃迁不同，在允许间接跃迁时，$\varepsilon_i(\omega) \propto (\hbar\omega \pm \hbar\omega_s - E_g)^2$；在禁戒间接跃迁时，$\varepsilon_i(\omega) \propto (\hbar\omega \pm \hbar\omega_s - E_g)^3$，其中 $\hbar\omega_s$ 为声子的能量．此外，间接带际跃迁的吸收系数在数量级上比直接带际跃迁要小得多，并且对温度较为敏感．最后，在间接带际跃迁的吸收系数的频率关系曲线上会出现若干台阶状结构．利用上述的特点，原则上可通过吸收光谱确定基本吸收边的带际跃迁性质，进而获得有关晶体的价带和导带的极值位置．禁带宽度和散射声子能值等信息．

7.1.2 实验装置

在紫外与可见光谱区的常用光谱仪器有摄谱仪和分光光度计，为适应不同用途都有一系列

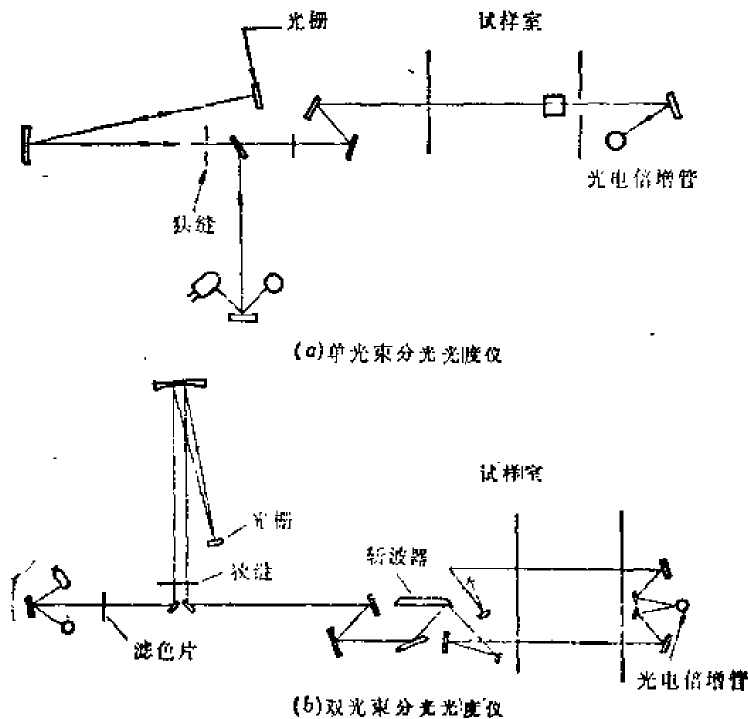


图 7.1.5 典型的紫外可见分光光度计

不同型号的商售产品．但是这些商售仪器尽管配备了多种专用的附件和装置，对物理实验来说，往往还需要进行适当的改装和配置特殊的专用配件．对于一般的吸收光谱和反射光谱来说，分光光度计是方便的．图 7.1.5 是常见的紫外及可见单光束和双光束分光光度计的光学系统框图．主要由光源、单色仪、试样室和接收记录系统等部分组成．

1．光源

玻璃灯泡钨丝灯是近紫外、可见和近红外光谱区常用的连续光谱光源，其应用范围约为 3400Å 至 3 μm，而卤钨灯和氙灯可获得更高的光强．能够产生紫外光谱区的连续光谱光源最常用的是具有石英窗的低压热阴极(80V，1.3A)氢弧灯或氘弧灯，其应用波段是 1850～5000Å．普通紫外可见分光光度计都配有这两种类型的光源，可随时自动或手动切换．在特殊需要时可配用高强度氙灯，常用规格为 150W，光谱应用波段在 2200～7000Å．在选择光源时，除注意它的光谱波段和光强以外，还要留心灯丝的形状、是否需要水冷和使用寿命等问题．在自己组合分光光度系统时，还需要考虑如何将光源的光通过一个聚光系统正确地投射到分光单色仪的入射狭缝上；此聚光系统可以是透镜系统，也可以是反射镜系统．

2．单色仪

紫外可见区的单色仪，早期产品的分光元件多用石英棱镜，它的透射光谱范围为 0.185～3.5 μm，常应用结构紧凑的 Littrow 装置．采用 30° 角棱镜，在它背面涂上一层金属如铝等，能使紫外光，可见光和近红外光强烈反射．光线以最小偏向角进入，经反射后沿原棱镜继续发生色散作用而退出．这种装置还可消除石英旋光性的双线误差．转动棱镜可使不同波长的单色光依序通过固定的出口狭缝．新产品多采用反射光栅代替棱镜作分光元件，可取得更高的分辨率．在要求较高分辨率，特别是更低的杂散光的情况下，可利用双单色仪，它实际上是两个单色仪串接起来的，如图 7.1.6 所示．一个单色仪的主要技术指标是：光谱范围、分辨率、波长精度、杂散光和测光精度等．在具体做一个实验研究时，选择单色仪应根据实际要求来确定，指标要选得合适，并不是指标越高越好．一台单色仪的各项指标是相互关联的，应全面考虑，例如增加单色仪出口狭缝宽度，固然可增大光强，改善信噪比，但同时引起光谱分辨率降低．又例如棱镜单色仪虽有多项指标不如光栅单色仪，但在偏振光测量，降低杂散光方面有它的长处．

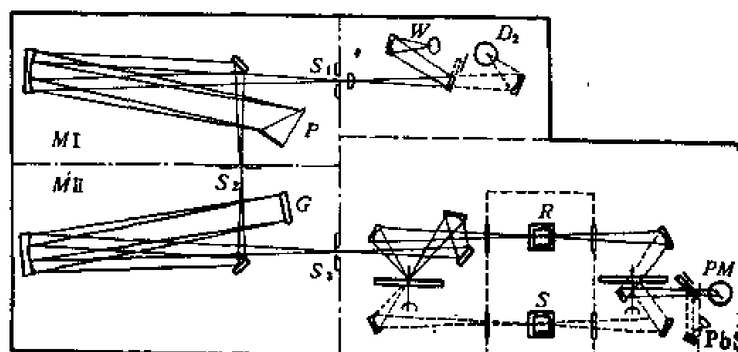


图 7.1.6　具有双单色仪的分光光度计

MI：单色器 I；MII：单色器 II；P：棱镜；G：光栅；S_1, S_2, S_3：分光计狭缝；；W：钨丝灯；D_2：氘灯；R：参考光束；S：样品光束；PM：光电倍增管；PbS：硫化铅光电池

一个成套的分光光度计的波长扫描有手动和自动之分，但波长或波数都已标定好，可直接在鼓轮的刻盘或计数器上读出，新的产品多用数码管等自动显示．一个单独的单色仪虽有鼓轮读数，但并未标出波长，使用时需要自己动手做色散曲线，也就是鼓轮读数与波长的对应关系．具体做法是取一个低压气体放电灯作光源，例如低压水银灯，它发射若干波长的线光谱，其波长已精确测量过，可从有关手册上查到它们的数据，将此光源的光引入单色仪入射狭缝，用手动扫描转动鼓轮，在出射狭缝用目视观察或光电记录作出该单色仪的色散曲线．

3．试样室及其光路

试样室是供放置被测样品的地方．一般在样品室配备有供化学分析用的液体和气体试样池及其支架．对于固体材料的透射光谱的测量，因为试样的尺寸形状各种各样，多数要自己制作合适的试样架．如果需进行低温测量，则需在试样室处放置带窗口的低温杜瓦瓶，但这需要较大的空间，一般商售分光光度计的试样室较小，必要时要进行适当的改装．一般这类仪器在试样室部位配有可更换的专用附件，如规则反射附件，漫反射积分球附件等，可使测量对象和方法有相当大的扩展．在紫外可见光谱区一般将样品室置于单色仪之后，而红外光谱区一般将样品室置于单色仪之前，这可降低紫外光感生吸收和红外热辐射对测量结果的影响．

样品分待测样品和标样(参比物)．分光光度计是一种相对测量仪器，即通过试样光束光强与参考光束光强进行比较的方法来求得待测试样的光谱透射比和反射比．单光束仪器发展最早．标样(或空白)和待测样品先后进入样品室的光路中，进行光强的比较测量．它的缺点是无法避免漂移，而且每次测量都需要调节零点和暗电流．双光束仪器一般是在样品室利用光学系统将单色仪输出的单一光束分成两支光束，通过试样室后再合并成一支．利用扇板形光束斩波器或振动镜将两个光束交替地投射到光电接收器上．双光束仪器具有稳定和自动参比扣除的优点，但是由于将光源能量分成两个通道，加之光学元件比单光束多一倍(每个光学表面通常导致5～10％的能量损失)导致能量的大量损失．近些年来，发展了一种稳定束技术(stable beam technology)[5,6]，利用微处理机技术，保持了单光束的优点，又达到了低噪声快速处理数据的优点，在测量灵敏度和减小记录误差等方面取得了进展．

4．接收与记录系统

在紫外与可见光谱区的光电接收器多采用光电倍增管，它的适用波长范围主要决定于阴极的类型，这可在有关手册上查到．一般锑铯型光阴极灵敏度较高，适用波长范围从紫外光到6600 Å，而银氧铯型光阴极适用范围为2000～12000Å．对于2000Å以下的光，可在光电倍增管阴极端的窗上涂上某些荧光物质，例如水杨酸钠，可把900～2300Å的光转化为紫色光或近紫外光．光电倍增管的主要技术指标包括光谱特性曲线、光电特性曲线、暗电流、疲劳现象、光阴极表面均匀性和频率特性等．在具体实验工作中，根据实际需要，全面考虑光电倍增管的各项性能指标，做到正确选择合用的光电倍增管是非常必要的．光电倍增管的工作电压较高，需要一个十分稳定的几百伏甚至上千伏(毫安级电流)高压的直流电源，有时使用积层电池是既方便可靠又经济的办法．一般在近红外区的光电接收器多采用硫化铅光电池，它多用于比0.8μm更长的波长区域．

光电接收器的输出电信号一般是很小的，需要经过放大器放大和处理，然后去推动记录装置．记录装置最简单的是电流计，可直接读数，更多的是供自动记录的 X-Y 记录仪，直接描绘出测得的光谱图．

7.1.3 实验方法

1．吸收光谱测量

晶体的吸收光谱是通过光谱透射比测量而得到的．按照式(7.1.12)或(7.1.13)，由实验得到的光谱反射比 R 和光谱透射比 T 以及试样厚度 d，可计算出吸收系数 α 的值，作 α 与光波长 λ（或光子能量 E，频率 ω）的关系曲线即为晶体的吸收光谱．作透射光谱时，一般先将样品加工成平行平板，其厚度视吸收系数之大小而定，大约是 $1/\alpha$ 的几倍．由于基本吸收区吸收系数很高，样品需减薄到几十微米甚至几微米数量级，这样薄的样品用普通的加工工艺不易获得，所以不少样品是用蒸镀薄膜而得到的，这样做又带来衬底的影响，如产生不易消除的应力等．另外非常薄的材料的光学常数随样品厚度产生明显的变化，失去了大块材料的特性．所以，对于吸收性强，光学性质近似金属而有别于电介质的材料来说，不宜再采用透射光谱，应改用反射光谱方法．

如果晶体是各向异性的材料，则需用偏振光进行测量，在光路中插入偏振片，使光的电场方向平行或垂直晶轴，分别测得它们的吸收光谱．

图 7.1.7 是测量固体材料吸收光谱装置的一个实例．N和D分别是光源和接收器，S 是试样，S_1 和 S_2 是单色仪的入射和出射狭缝，M_1～M_5 是反射镜．

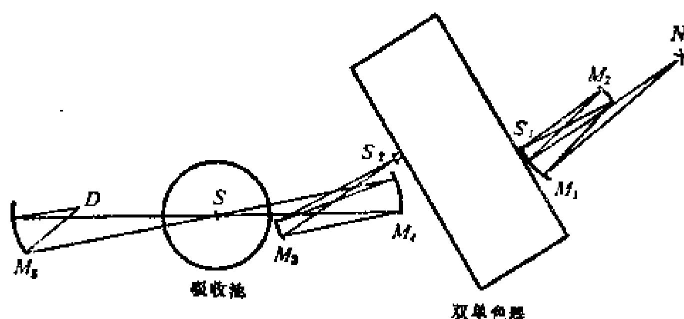


图 7.1.7 吸收光谱实验装置图

2．反射光谱测量

对于规则（镜面反射）反射光谱测量，多数分光光度计都备有固定角和可变角两种类型的反射附件，如图 7.1.8(*a*)和(*b*)所示．一般的反射测量是相对测量，选择一高反射率的试样（如镀铝镜面）作为标准(100%)，这样测得的光谱反射比都需要进行补偿计算，才能求得绝对光谱反射比，现在有些仪器已用微处理机进行自动基线校准．除相对测量外，还有一种绝对光谱反射比测量装置，如图 7.1.8(*c*)所示，称为 V-W 型装置．利用一组连杆可使光线或者在镜M_1 上反射（位置 1），或者在试样及镜M_2（和镜 M_1 相同）上产生二次反射（位置 2）．从两个位置反射光束强度的比值给出了 R^2．

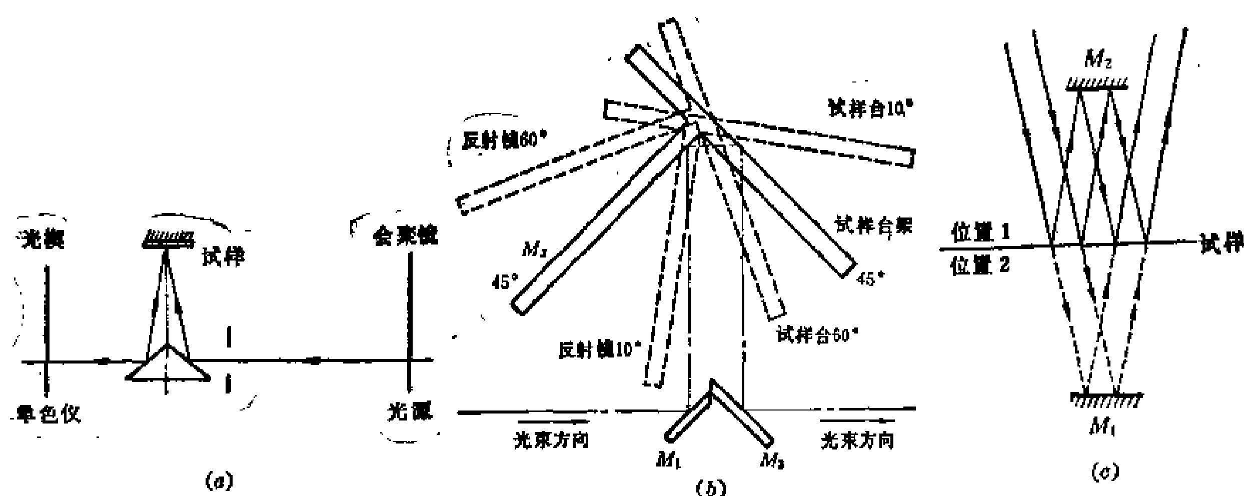


图 7.1.8 反射光谱附件

反射光谱测量分法向入射和非法向入射两种情况. 前者实际上并非真正为入射角$\theta=0°$,一般是小于 10° 的入射角,若 $\theta=0°$、在技术上是困难的. 如果晶体是各向异性的,则用较大 θ 角入射的偏振光测量. 非偏振光大入射角情况也将得到与法向反射不同的结果.

反射光谱测量对试样表面质量非常敏感. 机械抛光过程不可避免地对试样表面带来某种程度的损伤,改变了材料表面层的光学性质,在反射光谱中的表现为光谱反射比的降低,峰值发生位移,以及各向异性的发生等. 一般光波波长愈短,反射带形状变化愈明显,对于那些对表面结构极其敏感的激子反射带甚至会完全消失. 所以,样品经光学抛光后,还要用合适的化学腐蚀剂对样品表面进行化学腐蚀,以取得晶格完整的表面. 腐蚀剂因样品化学组分而异,其浓度以及腐蚀时间和温度要得当,因为化学腐蚀也有损害试样表面的作用. 另外,有些试样易潮解或氧化,甚至吸附一层外来分子,这都会给测量结果带来影响,必要时测量需在真空或一定保护气氛中进行.

3. 调制反射光谱[7~10]

所谓调制反射光谱是指在外场作用下(例如电场、磁场温度或压力等)反射比产生相应的变化ΔR. 这种响应一般都很小,$\Delta R/R\approx10^{-5}$ 量级. 为探测此弱信号采用锁相放大技术,使外场微扰随时间作正弦变化,试样的光谱反射比也受到一正弦调制,利用锁相放大器可以将此信号检测出来. 固体的光学性质可以由复介电函数来描述,调制参量对光学性质的作用也可表示为复介电函数实部和虚部的变化:

$$\Delta R/R=\alpha(\varepsilon_r,\varepsilon_i)\Delta\varepsilon_r+\beta(\varepsilon_r,\varepsilon_i)\Delta\varepsilon_i, \tag{7.1.32}$$

式中的系数 α 和 β 对不同类型的调制反射其形式是相同的:

$$\alpha\equiv C_1[(\varepsilon_r-1)A_+ + \varepsilon_i A_-],$$

$$\beta\equiv C_2[(\varepsilon_r-1)/A_+ - \varepsilon_i/A_-];$$

其中

$$A_{\pm} \equiv \pm \frac{\sqrt{2}\left[(\varepsilon_r^2+\varepsilon_i^2)^{\frac{1}{2}} \pm \varepsilon_r\right]^{\frac{1}{2}}}{(\varepsilon_r^2+\varepsilon_i^2)^{\frac{1}{2}}},$$

$$C_1 \equiv [(\varepsilon_r-1)^2+\varepsilon_i^2]^{-1},$$

$$C_2 \equiv 2\varepsilon_i/[\varepsilon_r-1)^2+\varepsilon_i^2](\varepsilon_r^2+\varepsilon_i^2).$$

显然系数 α 和 β 是光子能量的函数，它的符号和大小对不同光谱区的调制反射谱的分析结果有一定影响，而 $\Delta\varepsilon_r$ 和 $\Delta\varepsilon_i$ 的线形将因调制参数的不同具有不同的形式. 它仅在电子能带结构的临界点区域才有较大的响应，而其具体形式与临界点的类型及布里渊区中的位置有关.

调制光谱按着外场微扰可以分成两类：一级微商谱和三级微商谱. 前者包括温度、压力和波长调制，后者属于电调制. 理论证明，电反射谱在足够低的调制电场下可以表示为非微扰介电函数的三级微商谱[8]. 我们可以从图 7.1.9 中看到这两类调制谱的区别.

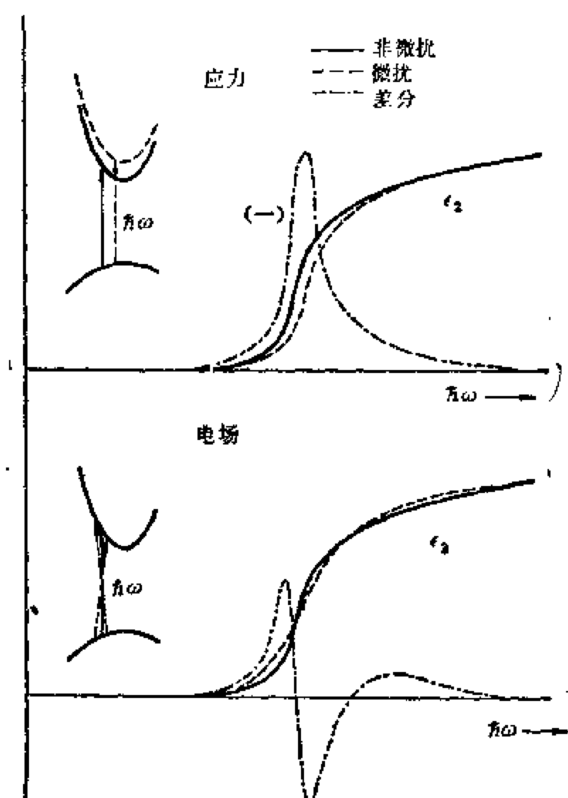


图 7.1.9 调制光谱的两种类型

最常用的调制光谱是电调制反射光谱，其实验装置框图如图 7.1.10 所示. 光源要足够强以便可探测 10^{-6} 数量级的涟波. 除非涉及低温激子光谱，一般棱镜单色仪的单色性是足够的. 在电解液槽中形成半导体-电解液结，半导体空间电荷区电场变化引起电反射信号的变化. 在测量时，电解液会引起电化学反应，这将影响界面势继而影响 $\Delta R/R$ 信号. 所以测量 $\Delta R/R$ 时应同时测量界面电容，调节直流偏压，保持界面势不变；或者正确选择电解液及直流偏压和调制电压，尽量减小电化学反应和界面势变化. 图 7.1.11 表示 n 型 Ge 的电反射谱. 关于如何利用电反射谱研究半导体材料能带结构，读者可参阅有关文献[7~10].

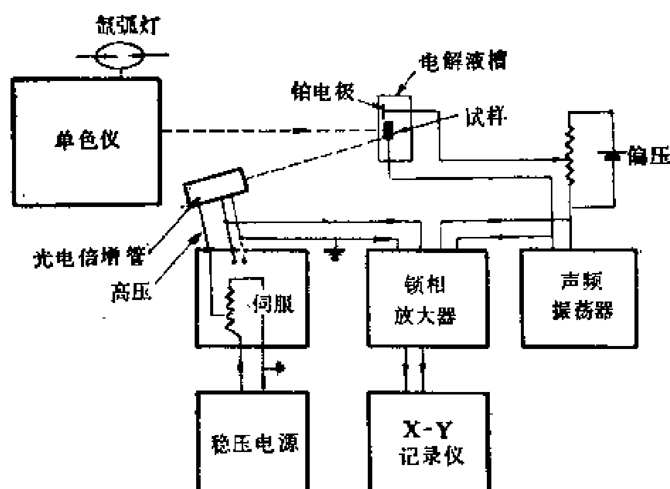


图 7.1.10 电调制反射光谱装置

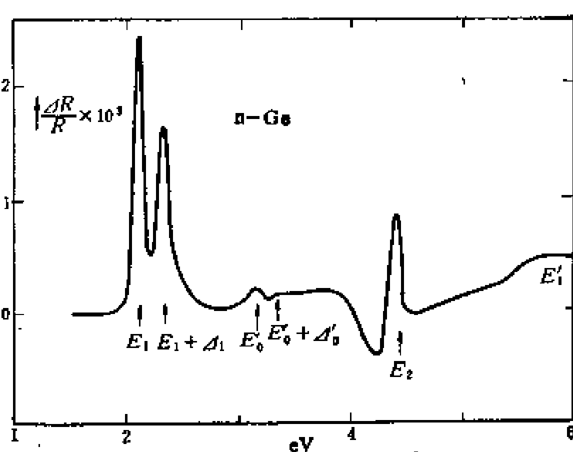


图 7.1.11 n 型 Ge 的电反射谱

4. 偏振反射光谱

晶体的反射光谱带的清晰度强烈地依赖于光的入射角和偏振. 对于光学各向同性晶体最好的观察条件,即在反射光谱中能够观察到最大对比度结构的条件[11~12],如下:

① 入射角接近布儒斯特角;

② 光的电矢量平行入射面.

在有吸收的情况下,所谓的布儒斯特角 θ_B 的大小依赖于光学常数 n 和 κ. 在 $n>2,\kappa\leqslant 1$(半导体吸收边情况)条件下,有下面关系式:

$$\sin^2\theta_B \operatorname{tg}^2\theta_B = n^2+\kappa^2, \tag{7.1.33}$$

若有 $n=3,\kappa=0.6$,则 $\theta_B=72.5°$. 当 κ 值增大时,θ_B 也相应增大,当 κ 值很大时,θ_B 接近 90°,但不等于 90°. 在研究薄膜或吸附分子层的光吸收时,这种光谱方法有相当多的优点.

与上述的单一偏振方向的反射光谱不同,椭圆偏振反射光谱是分析试样表面光反射时偏振状态变化的光谱分布[13]. 它是通过反射光的电矢量平行入射面和垂直入射面的两个分量的振幅比和相移差来揭示材料的光学性质的. 其典型实验装置如图 7.1.12 所示. 它可同时测定光学常数 n 和 κ. 该方法还是研究固体薄膜和表面的有力手段.

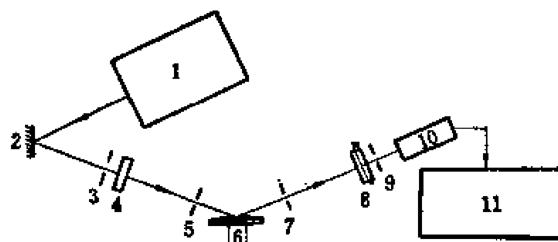


图 7.1.12 椭圆偏振反射光谱装置

1——单色仪; 2——凹面镜; 3,5,7,9——光阑; 4——起偏器; 6——样品台;
8——检偏器; 10——光电倍增管; 11——放大指示系统

7.1.4 应用

1. 半导体禁带宽度的确定

半导体材料的重要参数之一是禁带宽度 E_g，它的大小和跃迁性质对电学输运过程是决定性的，对光学和电性质也是至关重要的. 半导体基本光学吸收的长波吸收限对应的光子能量称为光学禁带宽度. 通过吸收光谱测得吸收系数光谱曲线，利用吸收系数的频率关系可决定 E_g 的准确值. 若吸收系数的频率关系满足$(\hbar\omega-E_g)^{1/2}$的关系，则由α_d^2与$\hbar\omega$的直线关系容易决定E_g. 它是由α_d^2的延长线与$\hbar\omega$轴的交点所决定，这是直接允许跃迁的情况. 在带际间接光学跃迁的情况中，利用相应的关系式可确定禁带宽度和参与作用的声子的能量. 其方法如下：在不同温度下测量吸收系数，作出$\alpha_i^{\frac{1}{2}}$对$\hbar\omega$的关系曲线，每条曲线可分为两根直线：$\alpha_{ia}^{\frac{1}{2}}$与$(\alpha_{ia}+\alpha_{ie})^{\frac{1}{2}}$. 这两条直线（或其延长线）在$\hbar\omega$轴上的截距差，即决定$2\hbar\omega_s$值；两截距的平均值，即决定$E_g$值. 对光谱学的分析实践工作来说，更重要的是区别不同光学跃迁之间的差异. 利用吸收系数的频率关系、温度关系和吸收系数量级等三方面的光谱差异，原则上可确定本征吸收边的光学跃迁性质。

2. 激子光谱的观察

激子态实际上是固体中的一种激发态，它是静电库仑吸引作用导致电子与空穴形成的束缚对，其所需要激发能量低于禁带宽度 E_g. 在绝缘晶体和半导体的光吸收过程中，当入射光子能量略低于禁带宽度 E_g 时，可能会产生某种光谱结构与激子跃迁所相应. 激子光谱可以用吸收光谱也可以用反射光谱观察. 但多数都需要在低温下进行. 对晶体的激子光谱的研究，可获得激子态能量外，还可了解电子能带结构以及激子在晶体中传输能量的作用，激子与声子、杂质的相互作用等.

3. 电子能带结构的研究

利用基本反射光谱方法，特别是稍后发展起来的调制反射光谱方法结合电子能带计算方法可精确地研究电子能带结构. 一般方法正如前面基本原理中所述，由测得的反射光谱求得介电函数虚部 $\varepsilon_i(\omega)$ 并与能带计算所求得的 $\varepsilon_i(\omega)$ 进行比较分析，最后确定电子的能带结构. 需要说明的是，上述工作要经过反复探讨才可取得结果. 而且还要尽量利用电调制光谱、压力和温度对光谱的影响的实验结果以及光电发射的数据，进行综合分析，才能取得比较可靠的结果.

§7.2 红外光谱

张存洲

我们通常把电磁波谱中，波长为 0.76～1000μm 的波段叫做红外光谱区，其短波方面与可见光谱区相接，长波方面与微波相合. 红外光谱区又分成近红外、中红外和远红外几个区域，它们的具体分界线则因研究对象的不同而有差异. 与紫外可见光谱区不同，红外光谱区主要涉及晶格振动光谱、自由载流子吸收和杂质吸收等. 所以红外光谱方法也是固体物理的一个重要实验方法. 晶格振动红外光谱与喇曼光谱具有相互补充的作用. 由于固体材料的多样性，红外光谱方

法和紫外可见光谱方法在研究对象上也不是截然分开的．例如窄禁带半导体的基本吸收就落到了红外光谱区，更不用说半金属和金属了．

7.2.1 基本原理

固体的红外光谱涉及到固体中多个相互作用，在这里我们将讨论集中于晶格振动和自由载流子的吸收．

1．红外激活晶格振动模的经典振子模型

所有固体在红外波段(一般在 10～100μm 波段）都具有一个由于光与晶格振动相互作用引起的吸收区域．我们可以将晶体当作由若干个阻尼谐振子组成的体系，同时利用介电函数的经典色散理论来说明晶格振动的光吸收，这就是经典振子模型．根据这种模型，线性振子集合体对复介电函数 ε_c 的贡献可表示为

$$\varepsilon_c \equiv \varepsilon_r - i\varepsilon_i = \varepsilon_\infty + \sum_j \frac{A_j \omega_j^2}{\omega_j^2 - \omega^2 + i\gamma_j \omega}, \tag{7.2.1}$$

式中 A_j，ω_j，和 γ_j 分别是第 j 个激活振动模的振子强度、横频率和阻尼常数．式中求和号是对所有的激活振动模的求和，求和号外的 ε_∞ 可视为电子态跃迁对介电函数的贡献(包括真空项单位 1 在内)．复介电函数的实部和虚部分别是

$$\varepsilon_r = \varepsilon_\infty + \sum_j \frac{A_j \omega_j^2 (\omega_j^2 - \omega^2)}{(\omega_j^2 - \omega^2)^2 + \gamma_j^2 \omega^2} \tag{7.2.2}$$

和

$$\varepsilon_i = \sum_j \frac{A_j \omega_j^2 \gamma_j \omega}{(\omega_j^2 - \omega^2)^2 + \gamma_j^2 \omega^2} \tag{7.2.3}$$

在垂直入射情况下，光谱反射比为

$$R = |(\sqrt{\varepsilon_c} - 1)/(\sqrt{\varepsilon_c} + 1)|^2. \tag{7.2.4}$$

将式(7.2.1)代入式(7.2.4)即可求得激活振子光谱反射比与介电函数的实部和虚部的关系：

$$R = \frac{[(\varepsilon_r^2 + \varepsilon_i^2)^{\frac{1}{2}} + 1] - \{2[\varepsilon_r + (\varepsilon_r^2 + \varepsilon_i^2)^{\frac{1}{2}}]\}^{\frac{1}{2}}}{[(\varepsilon_r^2 + \varepsilon_i^2)^{\frac{1}{2}} + 1] + \{2[\varepsilon_r + (\varepsilon_r^2 + \varepsilon_i^2)^{\frac{1}{2}}]\}^{\frac{1}{2}}} \tag{7.2.5}$$

如果将式(7.2.2)和式(7.2.3)代入式(7.2.5)，将会得出光谱反射比与所有激活振动模的各个参数(振子强度、横频率和阻尼常数)的关系．

从原则上说，某一激活振动模 j 对所有频率值的介电函数都有所贡献，但需指出，其复介电函数的实部 $\varepsilon_{r,j}$ 和虚部 $\varepsilon_{i,j}$ 随 ω 的变化是有重要区别的．虚部 $\varepsilon_{i,j}$ 随着 $|\omega_j - \omega|$ 的增大，迅速地衰减到很小的值(γ_j 值愈小，衰减得愈快)．这一特性称为 $\varepsilon_{i,j}$ 的窄频域性．我们知道，光的吸收是与介电函数虚部成正比的，因此，反映在吸收光谱上是各个吸收光谱带具有窄频域性，并且是相对独立的．激活振动模 j 的介电函数实部 $\varepsilon_{r,j}$ 的绝对值随 $|\omega_j - \omega|$ 的增大首先是迅速增大，而后衰减，其衰减速率与 $\varepsilon_{i,j}$ 相比(相同 γ_j 值下)较慢，而且当 $\omega \to 0$ 时，$\varepsilon_{r,j}$ 并不趋于零，而是趋近

于一有限的常值 A_j，即该激活振动模的振子强度值. $\varepsilon_{r,j}$ 的这种宽频域性使各激活振动模的反射光谱带不是相互独立的，通过介电耦合具有很大的相互影响，反射带的高度和带形都会引起某些改变，这对红外光谱实验中的识谱是值得特别注意的. 图 7.2.1 给出了单一激活振动模对复介电函数实部和虚部的贡献的例子.

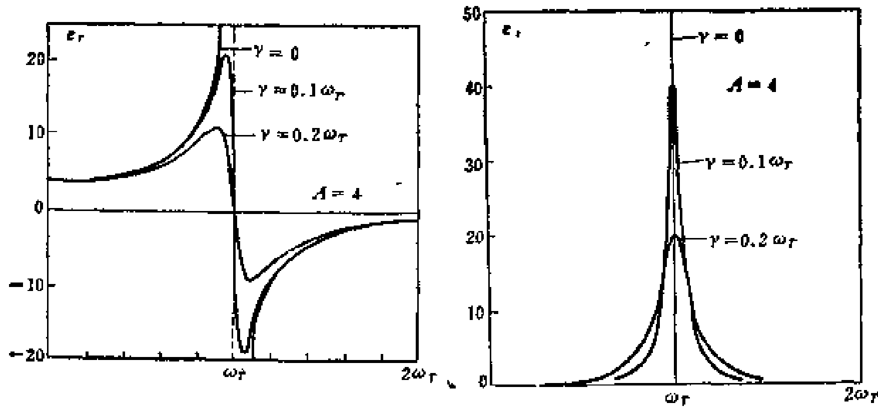


图 7.2.1 单一激活振动模的介电函数

红外光波在介质中传播，其吸收是与晶格振动时所引起的电偶极矩相联系的. 特别是当入射波的频率接近于振子的本征频率时，入射波的衰减特别大，这就是介质对入射光的选择吸收，而形成红外吸收光谱.

2. 极性晶格振动模与光波的相互作用

晶格振动与光波直接相互作用的条件之一是两者有相同的频率和波矢. 这相应于能量守恒条件和准动量守恒条件. 另外，由于光波是横向电磁波，所以晶格振动模也必须是横向振动模，它们之间才能彼此耦合. 晶格振动所吸收的光波波长通常落在几十个微米的光谱波段内，如 $\lambda=50\mu m$，则其波数为 $q=200cm^{-1}$，此值和晶格振动的波矢在简约布里渊区边界处的数值 $q_s\approx10^7cm^{-1}$比较起来，乃是极其微小的. 因此，直接吸收光波而产生的晶格振动只是极长波(波矢可视为零)的晶格振动. 由于光频支的振动才能产生电偶极矩，因此晶格的光吸收基本上只局限于一个不大的频率范围内，它对应于晶格的光频支振动的长波极限频率附近，而且只有能产生电偶极矩的长波长横光学模才能与红外光波发生相互作用，且称为激活的光学模，即它是红外吸收活性的. 在同极晶体中，光学振动模不导致电偶极矩的产生，所以同极晶体的光学模是非极性的，因而没有一阶红外吸收光谱(可存在由二级电矩所决定的晶格振动吸收，但它们的吸收系数均很微小). 在极性晶体中按光学模又由晶格振动的具体对称性是否导致电偶极矩的产生，分为极性光学模与非极性光学模. 为简单计，这里只讨论双离子立方晶体. 纵向极性晶格振动模伴随的电场也是纵向的，是一种没有磁场伴随的无旋场，类似于静电场. 对于横向极性晶格振动模伴随的是一种有磁场的有旋场，因而伴随的是电磁场，这就使得电磁波与横向极性晶格振动之间发生耦合并在晶体中形成极化激元(polariton). 声子是格波激发的量子，而极化激元则是长波长横向光频支振动与电磁场的耦合模量子，它既具有机械振动的特性，又具有电磁振动的特性.

极化激元的介电函数 $\varepsilon(\omega)$ 与频率关系为

$$\frac{q^2c^2}{\omega^2}=\varepsilon_\infty\frac{\omega_L^2-\omega^2}{\omega_T^2-\omega^2}=\varepsilon(\omega), \qquad (7.2.6)$$

式中 ω_L 和 ω_T 分别是纵向极性晶格振动模的频率和横向极性晶格振动模的频率，它们一般满足 LST 关系：

$$\omega_L^2=\omega_T^2\frac{\varepsilon_s}{\varepsilon_\infty} \qquad (7.2.7)$$

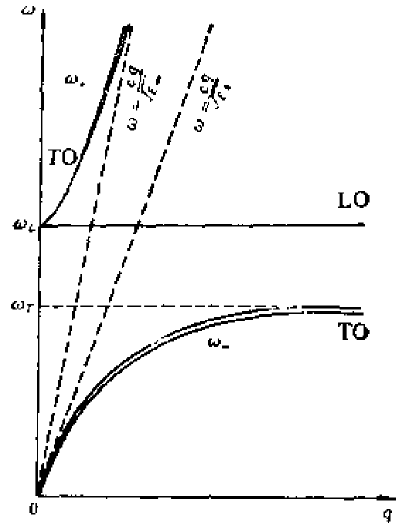


图 7.2.2　极化激元的色散曲线

由以上两式表明，纵波的频率不依赖于波矢 $\boldsymbol{q}$，这是因为电磁波不与纵向极性晶格振动模发生耦合，纵波的色散曲线是一条水平直线 (LO)，如图 7.2.2 所示．横波的频率 ω 与波矢 $\boldsymbol{q}$ 的大小有关．但与波矢的方向无关．对应于每一个允许的波矢 $\boldsymbol{q}$，式 (7.2.6) 给出了两个解，相应于图 7.2.2 中两条双曲线形式的色散曲线．上面一条称为高频支；下面一条称为低频支．这两条色散曲线都是双重简并的，对应于每个 q 值存在四个横振动模，其中两个来源于晶体的横向机械振动，另外两个来源于电磁场的横向振动．若横向机械振动与横向电磁振动彼此不发生耦合，则机械振动的频率应为 $\omega=\omega_T$；而横向电磁场的频率应为 $\omega=\frac{cq}{\sqrt{\varepsilon_\infty}}$，如图 7.2.2 中虚线所示．然而，横向极性晶格振动的格波与电磁波是耦合的，形成具有声子与光子耦合模特征的两条色散曲线，并且 $\omega_T<\omega<\omega_L$ 频率区间形成了耦合模的禁带．在波矢比较小的时候，低频支的极化激元具有明显的电磁性，代表介质中光速为 $c/\sqrt{\varepsilon_s}$ 的光子，而高频支则与 ω_L 频率的 TO 声子类似．相反，在波矢比较大的时候，低频支极化激元频率即原来的 TO 声子频率 ω_T，具有明显的机械性．而高频支极化激元这时具有明显的电磁性，代表光速为 $c/\sqrt{\varepsilon_\infty}$ 的光子．对于 q 值的中间区域，高频支和低频支既不类光也不类声．

由式 (7.2.6) 可知，在 $\omega_T<\omega<\omega_L$ 频率范围内，介电函数取负值，它正好与耦合模的禁带相重合．当 $\varepsilon(\omega)<0$ 时，由式(7.2.6)求得的 q 是纯虚数，代表指数衰减解；实验上将观测到强烈的反射现象，也就是说，入射光不能在离子晶体中传播，这就形成了双离子晶体的剩余反射带(Reststrahlen band)．由式(7.2.6)所表示的极化激元的介电函数是未考虑电磁波在晶体中的能量耗散的情况，但晶格振动的能量会从一种振动模转变到其它振动模，或者转变为其它形式的能量．若唯象地考虑电磁波在晶体中的耗散，可在运动方程中引入与速度成正比的阻尼项，则式(7.2.6)变为

$$\varepsilon_c(\omega)=\varepsilon_\infty+\frac{(\varepsilon_s-\varepsilon_\infty)\omega_T^2}{\omega_T^2-\omega^2+\mathrm{i}\gamma\omega} \qquad (7.2.8)$$

这与线性振子集合体的复介电函数表达式(7.2.1)是一致的．双离子立方晶体的折射率、消光系数和反射比的色散曲线如图 7.2.3 和图 7.2.4 所示．

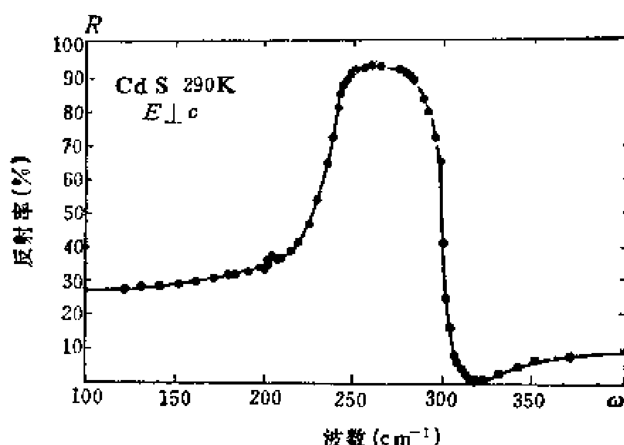


图 7.2.3 双离子立方晶体的反射比曲线

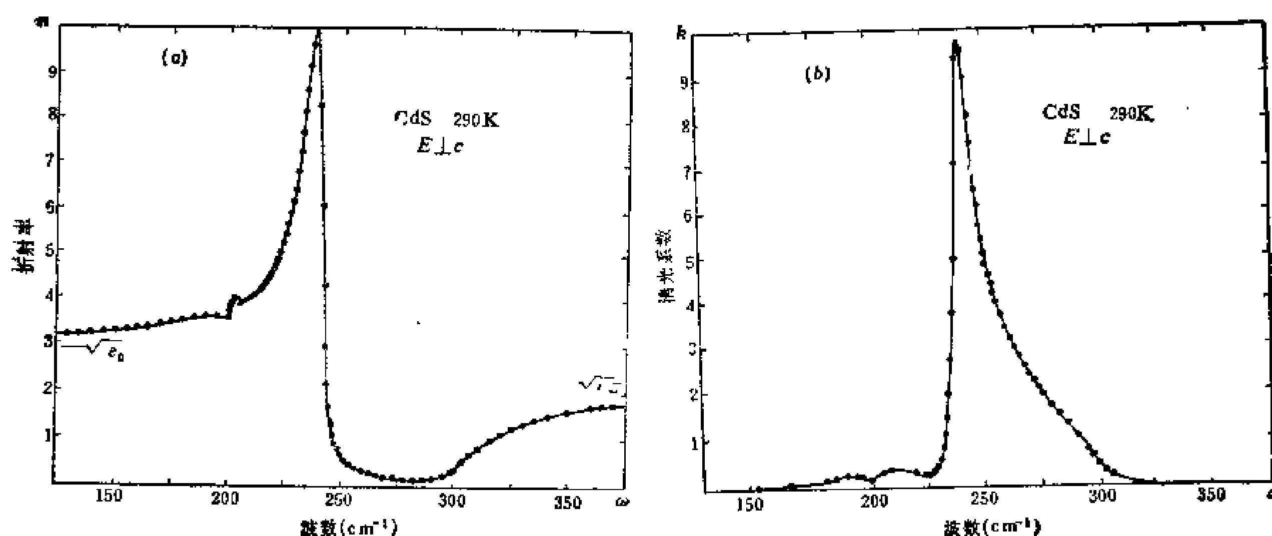


图 7.2.4 双离子立方晶体的折射率和消光系数曲线

3. 自由载流子的光吸收

自由导电电子的光吸收在金属中自然是重要的，但是它在半导体中，特别在长波方面亦很重要. 自由载流子的吸收作用可看作是电磁波中电场对载流子的加速作功，然后载流子和晶格原子作用时，又将能量传递给晶格. 按照量子理论的观点，载流子的光吸收过程实际上是一个二级过程，包含电磁场和电子、电子和晶格原子两种同时发生的互作用. 因此，电子在同一分能带内跃迁时，除了吸收一个光子外，还必须同时吸收或发射声子. 对于问题的经典和量子的两种不同处理将导致同一结论.

在远离本征吸收边的长波方面，而同时又远离晶格振动带的区域，自由载流子对介电函数的贡献可表示为

$$\varepsilon_c(\omega)=\varepsilon'_\infty-\frac{Ne^2/m^*\varepsilon_0}{\omega^2-\mathrm{i}\gamma_p\omega}, \tag{7.2.9}$$

式中 ε'_∞ 是与其它的吸收过程(晶格振动、带际电子跃迁等)有关的常数项，γ_p 为自由载流子的阻

尼常数，它等于 $e/m^*\mu$，μ 是载流子的迁移率．由式(7.2.9)可导出吸收系数的公式($\omega^2\gg\gamma_p^2$)：

$$\alpha=\frac{Ne^3}{4\pi^2m^{*2}\mu nc^3\varepsilon_0}\lambda_0^2. \tag{7.2.10}$$

因此，吸收系数 α 正比于 λ_0^2．由于电子与晶格的碰撞中散射中心可能是声学声子，也可能是光学声子，甚至是电离杂质，一般情况下，总的自由载流子吸收将是三种散射机构的总和；吸收系数是随 λ_0^s 而单调上升的，s 值一般在 1.5 至 2.5 之间，因而式(7.2.10)是一近似结果．在自由载流子浓度甚大时，光吸收可达到相当大的量值．这时观察自由载流子的吸收光谱就相当困难，更方便的则是反射光谱，图 7.2.5 示出了重掺杂半导体远红外反射光谱的例子．在短波区域，$\kappa^2\ll1$，随 λ_0 的增大，反射随 λ_0^2 而减小．当 λ_0 增大至一定值时，反射率达到极小值，这时仍满足 $\kappa^2\ll1$，且对应于 $n=1$，有关系式：

$$\lambda_{0,\min}^2=\frac{4\pi^2c^2m^*\varepsilon_0(\varepsilon'_\infty-1)}{Ne^2}, \tag{7.2.11}$$

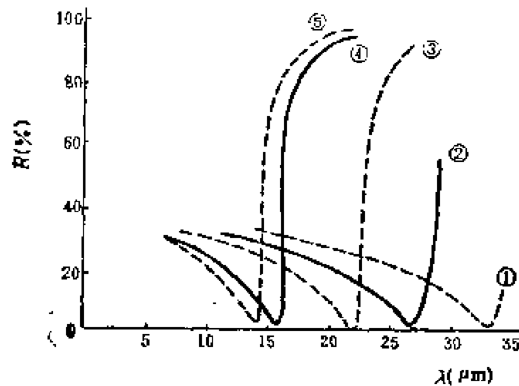


图 7.2.5 n-InSb 的红外反射光谱[1]

① $N=3.5\times10^{17}/cm^3$;
② $N=6.2\times10^{17}/cm^3$;
③ $N=1.2\times10^{18}/cm^3$;
④ $N=2.8\times10^{18}/cm^3$;
⑤ $N=4.0\times10^{18}/cm^3$.

由此可以看出，反射率极小值波长与$\sqrt{N}$成反比．当 $\lambda_0>\lambda_{0,\min}$ 时，反射率随 λ_0 迅速增加．

7.2.2 实验装置

1. 传统的红外光谱仪

红外光谱仪器与紫外可见光谱仪器相比，虽然从组成部分上同样大体上分为光源、单色仪、试样室和光电接收与记录系统，但由于波段不同，在具体元件上有相当大的区别．

(1) 光源

红外光谱仪用光源的一般要求是能够发射高强度的连续红外谱的发光体．常用的有能斯脱灯和硅碳棒．能斯脱灯是一直径 1～3 mm，长 2～5 cm 的棒，由氧化锆、氧化钇和氧化钍的混合物烧结而成，两端绕以铂丝作电极之用．在常温下它是非导体，但加热到约 800°C 时变为导体，所以它需要预热(火焰或旁热电炉丝加热)，然后再通以电流而发光．它的特点是亮度高，工

作时不需要水冷装置. 与能斯脱灯相比，硅碳棒的优点是坚固、寿命长和发光面积大，工作前不需要预热，但工作时需要水冷装置. 以上两种光源，一般使用在 2～50 μm 光谱范围. 在更长波长的远红外，可使用石英窗的高压水银灯.

(2) 单色器

传统的红外光谱仪的单色器的分光元件有棱镜和光栅两种. 棱镜材料必须在一定的红外区有较高的透过率和足够大的色散，常用的多是碱卤晶体，如NaCl, KBr 和 CsI 等，它们的共同缺点是易潮解. 所以这样的仪器应当在恒温恒湿的环境下工作. 光栅可以获得更大的色散和分辨本领，但由于不同级次光谱的重叠，需要加适当的滤色片，利用透射、反射、散射和干涉等方法进行滤色. 为了提高分辨本领和降低杂散光，一个分光系统中采用多个棱镜或光栅，多是做成双单色器或三单色器. 一种规格的棱镜或光栅，只能适应一定的波段. 波段较宽的红外光谱仪，需要更换不同的棱镜或光栅.

(3) 红外光接收器

早期使用且现在仍广泛使用的是热电偶. 它是基于塞贝克效应的一种热辐射探测器. 这种器件包括一个辐射能量收集器或吸收器. 由于吸收了能量，收集器的温度便超过探测器周围温度或参考温度，由于塞贝克效应产生一个电动势. 有两种热堆被应用，一种是用块状材料制作的器件，它通常用细丝制造，有一个薄的黑色辐射吸收器，另一种是真空蒸发各组分制成的薄膜热堆，它可以光刻，因此做成的器件精度很高，器件的阻抗和时间常数范围宽广. 一般说来，电路需要一个昂贵的变压器以便与放大器相联。块状类型的探测器的时间常数较大(十毫秒量级)，所以光斩波器的频率较低(常用 13Hz)，直流电阻在几十欧姆量级. 原则上说热堆的光谱响应是很宽的，从紫外一直到远红外均有响应，但热堆要密封在真空中，所以其光谱响应要受透过窗材料的透明光谱范围的限制，如 KBr (0.23～27 μm)，KRS-5 (0.6～45 μm)，CsI (0.23～50 μm). 除 KRS-5 外，这类材料易潮解，必须防止湿气的侵蚀。

新发展起来的一种探测器叫做热释电探测器. 当一块铁电晶体被一束调制光照射时，晶体自发极化强度 P_s 随温度 T 的变化 dP_s/dT 引起了晶体表面电荷的变化，于是在与晶体相连接的负载电阻 R_L 上产生电压信号

$$\Delta V \propto \frac{dP_s}{dT} \cdot \frac{dT}{dt}.$$

热释电材料能制成室温下工作的热辐射探测器. 它的光谱响应宽，并在很宽的频率和温度范围内具有较高的探测效率. 常用的热释电探测器有硫酸三甘肽(TGS)和 $LiTaO_3$ 等，已广泛应用于红外光谱探测中.

另一类探测器与上述的热探测器不同，称为光子探测器. 在入射光子作用下会释放载流子增加电子，或者是获得光电动势. 光子探测器的时间响应取决于自由载流子的寿命，这是材料的一个特性. PbS 光电池的光谱响应只到 3 微米. 现在常用的一种红外探测器叫碲镉汞探测器，它是随组分而改变禁带宽度的一种混合晶体. 这种本征半导体有光电导和光伏两种工作方式. 它需在低温下工作，但有较高的探测灵敏度.

2. 傅里叶变换红外光谱仪

傅里叶变换光谱法是以双光束干涉为基础的一种测量光谱的新方法. 仪器的基本结构如图7.2.6所示. 由光源S发出的一束光经过双光束干涉仪后,分为两束有一定光程差的相干光束,把它们所产生的干涉图用计算机进行傅里叶变换后就得到入射光的光谱分布. 由于这两束相干光之间的光程差与干涉仪中动镜的运动速度有关,因而探测器所测得的光强是由动镜运动速度调制的. 入射光频率不同,对应的调制频率也不同,所以傅里叶变换光谱仪是一种调制型的光谱仪器,其双光束干涉仪多用迈克耳孙干涉仪.

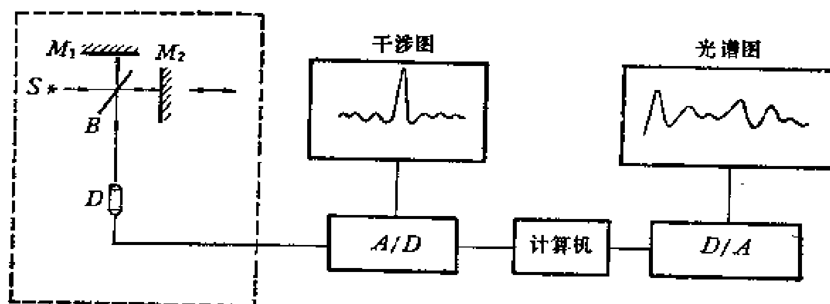


图 7.2.6 傅里叶光谱仪框图

根据干涉原理,波数为 σ_0 的单色光,光谱分布用 $B_0(\sigma_0)$ 表示,经过双光束干涉仪后,所测得的光强 S 随光程差 x 的变化为

$$S(x)=AB_0(\sigma_0)\left(1+\cos 2\pi\sigma_0 x\right), \tag{7.2.12}$$

式中 A 是由仪器决定的一个常数比例因子. 在光源为多色光的情况下,光谱密度以 $B(\sigma)$ 表示,光通量的总亮度则为 $\int_0^\infty B_0(\sigma)\,\mathrm{d}\sigma$,于是有

$$S(x)=A\left[\int_0^\infty B_0(\sigma)\,\mathrm{d}\sigma+\int_0^\infty B_0(\sigma)\cos 2\pi\sigma x\,\mathrm{d}\sigma\right], \tag{7.2.13}$$

它在 $x=0$ 的中央位置有个尖锐的极大值, $S(0)=2A\int_0^\infty B_0(\sigma)\,\mathrm{d}\sigma$. 令 $I(x)=S(x)-\frac{1}{2}S(0)$. 它代表 $S(x)$ 相对于 $\frac{S(0)}{2}$ 的变化部分,则得

$$I(x)=\int_0^\infty B_0(\sigma)\cos 2\pi\sigma x\,\mathrm{d}\sigma, \tag{7.2.14}$$

此式建立了光谱分布 $B_0(\sigma)$ 与干涉图 $I(x)$ 之间的余弦傅里叶变换关系. 为了数学上处理的方便,推广到复数形式:

$$I(x)=\int_{-\infty}^\infty B_0(\sigma)\,\mathrm{e}^{\mathrm{i}2\pi\sigma x}\,\mathrm{d}\sigma, \tag{7.2.15}$$

根据傅里叶变换,相应的逆变换为

$$B_0(\sigma)=\int_{-\infty}^\infty I(x)\,\mathrm{e}^{-\mathrm{i}2\pi\sigma x}\,\mathrm{d}x, \tag{7.2.16}$$

这表示光谱分布是干涉图的傅里叶变换; 而干涉图是光谱分布的逆傅里叶变换. 如果已测得了

干涉图，按照式(7.2.16)可求得相应的光谱分布、以上的表述是理想的过程．但在实际测量中，一方面由于光程差 x 只能在有限范围内变化，即干涉图被截尾．设最大光程差为 Δ，则有 $B(\sigma)=\int_{-\Delta}^{\Delta}I(x)e^{-i2\pi\sigma x}dx$．这里求得的 $B(\sigma)$ 并不等于原光谱分布 $B_0(\sigma)$，每一个原来的光谱元都被一个所谓 sinc函数所展宽，Δ愈小，单色光就被展开得愈宽．为减弱这种展宽，就需改变傅里叶变换光谱仪的上述仪器函数(即 sinc 函数)，这称为切趾或者变迹(apodization)，将 sinc 函数的次峰(俗称为"脚")切去或尽量减小．其方法是先将干涉图乘一个函数 $A(x)$，然后再进行傅里叶变换．这种切趾函数要根据具体测量要求选择．在实际测量中另一方面的问题是需要将连续信号按一定的间隔 h 取值得到一系列离散量的数值，然后作数值求和以代替式 $B(\sigma)=\int_{-\Delta}^{\Delta}I(x)e^{-i2\pi\sigma x}dx$ 中积分运算，即进行离散傅里叶变换．这里要根据所测量光源的光谱范围，按照抽样定理的要求来确定 h，相应的自由光谱区(FSR)为 $\sigma_{FSR}=\frac{1}{2h}$，如果 h 选得过大，将发生光谱的重叠．在实际测量中还有一个位相误差及其修正问题．在理想情况下，干涉图应是完全对称的，并且在对干涉图进行抽样时，应从中央零光程差位置开始，对称地、等间隔地进行．但是实际上总要引进误差，如抽样的起始点相对于零光程差位置有一定的位移 ε，或者光学系统调整得不够好，使双边干涉图不对称等都带来位相误差，它将使测得的谱线位置和形状有很大变化，因而必须进行位相修正．

傅里叶变换光谱仪与传统的光谱仪相比，主要的优点是高通光能力、多路性优点和高分辨本领，以及工作波段范围宽，波数精度高和杂散光低等．傅里叶变换光谱仪由于没有狭缝的限制(常规光谱仪的光通量是受入射狭缝限制的，缝宽增大则仪器分辨本领就降低)，在同样分辨本领条件下，通过它的光通量比常规光谱仪大得多．另一方面，傅里叶光谱仪虽然也只用一个探测器，但由于不同光谱元的调制频率不同，它们被同时接收时相当于多通道测量(在常规分光计中，光谱是用狭缝扫描办法完成的，在某一时刻只测量一个谱元)．根据统计理论，如果噪声是随机的，它将不依赖于信号的大小，则信噪比正比于测量时间的平方根．多通道测量方式使测量每个谱元的时间与测量整个光谱的时间是一样长的，可望信噪比提高许多．在红外光谱波段，探测器噪声是主要噪声来源，它不依赖于光强，多路性优点正好发挥出来，而红外光源一般都是较弱的，正希望光谱仪器获得高通光本领，这正是傅里叶变换光谱仪首先被应用于红外特别是远红外光谱波段的原因．此外，从理论上讲只要增加干涉仪两镜间的光程差就可提高分辨本领，关键在于仪器的机械精度是否达得到；而常规光谱仪若想提高分辨本领，必须制造大尺寸的色散元件(棱镜或光栅)，这在实际制造技术上有更多的难题．一般傅里叶变换光谱仪的光谱分辨本领比光栅光谱仪高一至二个数量级是可做到的．此外，这种光谱仪可以分析快过程是一重要的进展．

傅里叶变换光谱仪工作波段可从可见区一直到亚毫米波区．在不同的波段要求选择合适的光源、探测器及分束板材料．当工作在短波段时，分束板厚度要薄，一般采用在透光特性较好的基底材料上镀膜的方法来制备．在几十微米以上的远红外区则使用聚脂薄膜作分束板．

3．红外光谱装置附件

红外光谱仪中的许多附件与紫外可见光谱仪中的类似，例如作反射光谱用的固定角和可变角反射附件、偏振反射附件等．但因波段的不同，也有许多重要的差别．现再介绍几种红外用的附件如下．

（1）金属表面薄膜测量附件[14]

此附件用于获得附着于金属板上薄膜的红外吸收光谱，它的一种光路示于图7.2.7.此装置与偏振器一起使用，偏振光平行于入射面，入射角一般都较大(50～85°)．此方法提高反射光谱的灵敏度很大．薄膜(一般是金属氧化物，也可以是其它膜如有机材料等)可以很薄(从100Å至3 μm)，甚至是吸附于金属表面的单分子层，可以与表面增强喇曼光谱方法相比较．

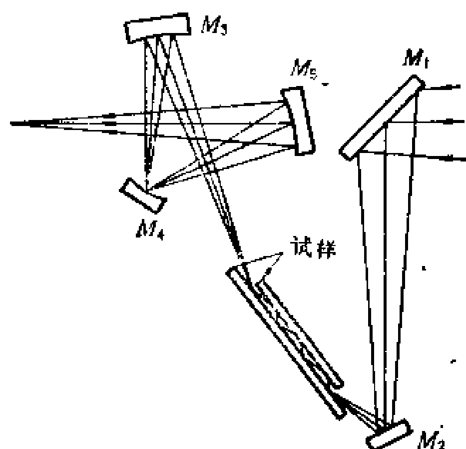


图7.2.7 金属表面薄膜偏振反射测量装置

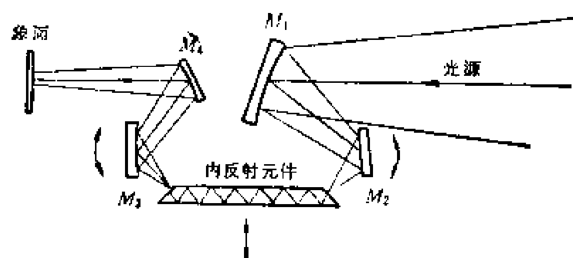


图7.2.8 衰减全反射附件

（2）衰减全反射附件

衰减全反射技术用于难以进行透过率测量的试样，其典型结构之一示于图7.2.8．其中反射元件是在红外光谱区透明且具有高折射率的材料(如KRS-5、As_2S_3和Ge等)，将其制成棱镜形状，相互平行的上下面为反射面．光束入射角大于临界角时将发生全内反射，但并不意味着光波绝对不能透过反射面，事实上光波是透过界面而迅速衰减的(透过深度约为光的波长数量级)．从光的能流角度看是透过边界然后返回，平均来说是零，仍为全内反射．将待测试样置于内反射元件上下反射面，且使试样与内反射元件表面间距离小于上述衰减波的衰减长度，由于试样的吸收与衰减波发生耦合，使得反射率小于1．所测得的反射光谱与试样的吸收有紧密的关系．

（3）发射光谱附件

固体材料的热学性质的研究中，热辐射光谱是重要组成部分．一般加热的物体的热辐射谱主要落在红外光谱区，所以许多红外光谱仪都配备了比辐射率光谱测量附件．该附件中心部件是一具有温度控制的黑体炉．将某一温度下的黑体炉辐射和同一温度下的样品的热辐射通过红外光谱仪分光并进行对比测量即可得到比辐射率光谱．

（4）光声附件[15]

一个被调制的电磁波(光波)照射到试样上被吸收而产生声波的效应称为光声效应．光被试样吸收后通过无辐射跃迁变成热能，由于光是被调制的，故在试样池中的气体因热胀冷缩而产生

声振动．用高灵敏的声探测器可以接收此信号．光声附件的主要组成部分是试样池、高灵敏声探测器和光斩波器等．光声光谱方法除其高灵敏度以外，对试样没有严格的要求(粉末试样也可以做)也是它的一个优点．

7.2.3 实验方法

1．振子拟合方法[16]

从实验上观察到的红外晶格振动反射光谱反推出激活晶格振动模的有关参数时，一个比较直接的方法是振子拟合方法．这个方法的基本步骤是：首先根据一个反射带的高频方向与低频方向远端的光谱反射比，利用关系式 $R=(\sqrt{\varepsilon}-1)^2/(\sqrt{\varepsilon+1})^2$，分别确定 ε_∞与ε_s值；然后由反射带的低频边选定其共振频率 ω_T；再尝试地选定阻尼系数γ，由式(7.2.8)计算出复介电函数；进而计算出光谱反射比曲线，与实验曲线进行拟合比较．一般先适当调整 $\varepsilon_\infty, \varepsilon_s$ 值，使反射带的高频方向远端与低频方向远端进行严格的拟合，然后通过调整 ω_T 的频率值，对反射带的低频边进行仔细地拟合，最后通过调整不同的γ值使反射带的中间部分的高反射率值达到很好拟合．通过上述拟合过程，可以求得振子的全部参数：$\varepsilon_\infty, \varepsilon_s, \omega_T$ 和γ．上述振子拟合方法，对于单振子拟合是比较方便的，而且多振子拟合也是可以进行的，不过计算起来要麻烦得多．

2．克喇末-克朗尼格变换方法[17]

从反射光谱反推振动模参数的一个普遍采用的标准方法就是紫外可见光谱经常使用的利用克喇末-克朗尼格关系式进行响应函数实部与虚部的变换或换算．正如紫外可见光谱部分所介绍的，可以由反射光谱数据求得介电函数的虚部，由介电函数虚部的峰值频率位置可以确定有关振动模的共振频率 ω_T．还可以由介电函数倒数负值的虚部的峰值频率位置确定有关振动模的纵频率ω_L．

3．反射和透射同时测量确定光学常数的方法[1]

如果对同一块试样进行反射光谱和透射光谱的测量，那么就可以同时确定光学常数 n 和 κ，首先用厚度 x 满足条件 $\alpha x\gg1$ 的试样的抛光表面作反射光谱测量．然后将试样的厚度减薄直到适合作透射光谱为止，在大多数情况下，这个厚度是 10μm 数量级．厚度的测量可应用在比基本吸收边波长稍长的区域的透射干涉条纹即沟槽光谱来确定．利用下列关系式

$$R=\frac{(n-1)^2+\kappa^2}{(n+1)^2+\kappa^2},$$

$$T=\frac{(1-R)^2\mathrm{e}^{-\alpha x}}{1-R^2\mathrm{e}^{-2\alpha x}},$$

和

$$\alpha=4\pi\kappa/\lambda_0$$

可由测量得到的反射比 R 和透射比 T 计算出 n 和 κ．

7.2.4 应用

红外光谱方法在固体物理研究和固体材料性质的测试中具有重要而广泛的应用．下面作一

简单介绍.

1. 晶格振动的研究

红外吸收(或反射)和喇曼光谱方法都是研究晶格振动的重要方法,它们各有所长和不足,并互相补充. 图 7.2.9 给出了几种 III-V 族半导体的晶格振动反射谱. 这表明这些半导体的化学键具有部分离子键的性质. 在文献中通常利用关系式[18]

$$\varepsilon_s-\varepsilon_\infty=\frac{4\pi N_0 e^{*2}}{M\omega_T^2}\left(\frac{\varepsilon_\infty+2}{3}\right)^2 \tag{7.2.17}$$

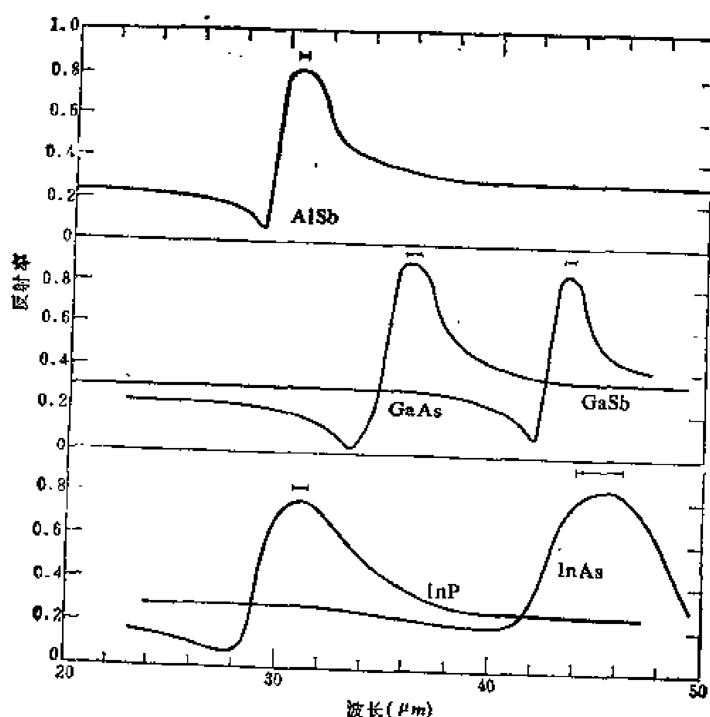


图 7.2.9 若干 III-V 族半导体的红外反射光谱[19]

来决定它们的有效电荷 e^*,式中 N_0 和 M 分别是单位体积内离子对数目和离子对的折合质量.

除了研究常模振动外,用红外光谱还来研究固体中的定域模和准定域模晶格振动以及杂质和缺陷对其特性的影响. 固体中晶格振动的红外研究重要应用之一是矿物的红外光谱[20]. 作为一种工具用来鉴别矿物并获得有关矿物的结构、组分以及它们之间发生反应的一些资料. 例如它可以区分结晶水和羟基,研究矿物表面和表面反应,有序和无序的效应等. 它还可以在研究结晶化学、类质同象关系以及聚合体的相变等方面发挥重要的作用.

2. 薄层和表面的研究

在表面物理中,最灵敏的探针是电子,但是光子也对表面现象提供了信息,例如表面极化激元(surface polariton)就是一个光子和一个表面激发之间的耦合状态,而且两者贡献的比重是可变的. 表面激发对耦合状态贡献愈大,对表面性质的信息提供得就愈多. 衰减全反射方法可用来研究表面极化激元[21],不仅对表面的能态而且对表面的状态(例如粗糙度)提供重要的信息. 红外光谱还可用来研究固体表面化学吸附或物理吸附分子单层的特性.

3. 半导体中自由载流子的吸收的研究

半导体材料的电学性质和红外光学性质都与自由载流子的光吸收密切相关. 利用红外吸收或反射光谱可以非接触无破坏地测定半导体材料的重要参数:有效质量、迁移率和自由载流子浓度等[1]; 在高掺杂的半导体中其它测量方法往往会失效. 红外光谱还可用来研究半导体中电子与声子的相互作用等固体物理问题.

§7.3 喇曼光谱

王华馥

当光照射到物质上时会发生非弹性散射,散射光中除有与激发光波长相同的弹性成分(瑞利散射)外,还有比激发光波长长的和短的成分,后一现象统称为喇曼效应. 由分子振动、固体中的光学声子等元激发与激发光相互作用产生的非弹性散射称为喇曼散射, 这是喇曼 (Raman) 于1928年首先在液体中观察到的. 由液体或固体的声学声子产生非弹性散射称为布里渊散射, 将在下节中讲述.

用喇曼光谱可以研究固体中的各种元激发的状态,当改变外部条件(如温度和压力等)时,可以研究固体内部状态的变化. 喇曼光谱的应用范围很广, 这里主要介绍应用较多的晶格振动的一级喇曼光谱.

7.3.1 基本原理

1. 光散射的经典说明

这里考虑入射到晶体的光被声子散射的情况. 设电矢量为 $\boldsymbol{E}_i$ 的激发光照射到晶体上, 在与入射光成 θ 角的方向观测电矢量为 $\boldsymbol{E}_s$ 的散射光(图7.3.1):

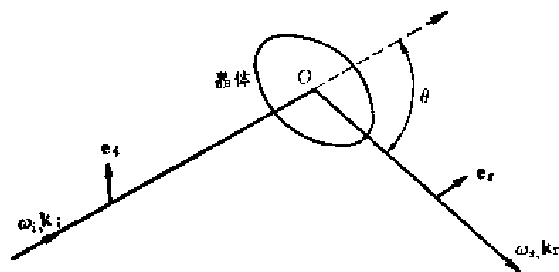


图 7.3.1 光散射示意图

$$\boldsymbol{E}_i=\boldsymbol{e}_iE_{0i}\exp[i(\omega_i t-\boldsymbol{k}_i\cdot\boldsymbol{r})], \qquad (7.3.1)$$

$$\boldsymbol{E}_s=\boldsymbol{e}_sE_{0s}\exp[i(\omega_s t-\boldsymbol{k}_s\cdot\boldsymbol{r})] \qquad (7.3.2)$$

其中 $\boldsymbol{e}, E_0, \omega$ 和 $\boldsymbol{k}$ 分别为光的偏振单位矢量、振幅、角频率和波矢.

激发光的电矢量 $\boldsymbol{E}_i$ 使晶体中的原子极化,诱发电偶极子,其极化强度为 $\boldsymbol{P}$,分量为

$$P_\rho=\sum_\sigma \alpha_{\rho\sigma}E_{i\sigma} \qquad (\rho,\sigma=x,y,z), \qquad (7.3.3)$$

$\alpha_{\rho\sigma}$ 为二阶极化率张量 $\boldsymbol{\alpha}$ 的分量.

晶体点阵上的原子做晶格振动, 用简正坐标表示, 对应于第 μ 个简正振动的位移 $\boldsymbol{Q}$ 可表示为

$$\boldsymbol{Q}=\boldsymbol{\pi}_\mu A_\mu\exp[\pm i(\Omega_\mu t-\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{r})], \qquad (7.3.4)$$

其中 $\boldsymbol{\pi}_\mu, A_\mu, \Omega_\mu$ 和 $\boldsymbol{q}$ 分别为声子 μ 的偏振单位矢量、振幅、角频率和波矢.

电子极化率 α 随晶格振动而变化,因而 α 的分量可展开为 Q_μ 的函数:

$$\alpha_{\rho\sigma}=\alpha^{0}_{\rho\sigma}+\sum_{\mu}\alpha^{0}_{\rho\sigma,\mu}Q_{\mu}+\frac{1}{2}\sum_{\mu\mu'}\alpha^{0}_{\rho\sigma,\mu\mu'}Q_{\mu}Q_{\mu'}+\cdots, \tag{7.3.5}$$

其中

$$\alpha^{0}_{\rho\sigma,\mu}=\left(\frac{\partial\alpha_{\rho\sigma}}{\partial Q_{\mu}}\right)_{0},\qquad \alpha^{0}_{\rho\sigma,\mu\mu'}=\left(\frac{\partial^{2}\alpha_{\rho\sigma}}{\partial Q_{\mu}\partial Q_{\mu'}}\right)_{0}.$$

将此式代入式(7.3.3)可得

$$P_{\rho}=\sum_{\sigma}\alpha^{0}_{\rho\sigma}e_{i\sigma}E_{0i}\exp[i(\omega_{i}t-\boldsymbol{k}_{i}\cdot\boldsymbol{r})]+\sum_{\mu}\alpha^{0}_{\rho\sigma,\mu}A_{\mu}\pi_{\mu}E_{0i}\exp[i(\omega_{i}\pm\Omega_{\mu})$$

$$\boldsymbol{k}_{i}\pm\boldsymbol{q}_{\mu})\cdot\boldsymbol{r}]+\frac{1}{2}\sum_{\mu\mu'}\alpha^{0}_{\rho\sigma,\mu\mu'}\pi_{\mu}\pi_{\mu'}e_{i\sigma}A_{\mu}A_{\mu'}E_{0i}$$

$$\cdot\exp\{i[(\omega_{i}\pm\Omega_{\mu}\pm\Omega_{\mu'})t-(\boldsymbol{k}_{i}\pm\boldsymbol{q}_{\mu}\pm\boldsymbol{q}_{\mu'})\cdot\boldsymbol{r}]\} \tag{7.3.6}$$

其中含有 $\alpha^{0}_{\rho\sigma}$ 的项频率没有改变，相应于瑞利散射；含 $\alpha^{0}_{\rho\sigma,\mu}$ 和 $\alpha^{0}_{\rho\sigma,\mu\mu'}$ 的项中频率发生改变，相应于一级和二级喇曼散射，$[\alpha^{0}_{\rho\sigma,\mu}]$ 和 $[\alpha^{0}_{\rho\sigma,\mu\mu'}]$ 分别称为一阶和二阶喇曼张量.

式(7.3.6)中各项代表不同频率的感生偶极子，各偶极子辐射出的光的频率 ω_{s} 和波矢 $\boldsymbol{k}_{s}$ 为

$$\omega_{s}=\omega_{i},\qquad \boldsymbol{k}_{s}=\boldsymbol{k}_{i}; \tag{7.3.7}$$

$$\omega_{s}=\omega_{i}\pm\Omega_{\mu},\qquad \boldsymbol{k}_{s}=\boldsymbol{k}_{i}\pm\boldsymbol{q}_{\mu}; \tag{7.3.8}$$

$$\omega_{s}=\omega_{i}\pm\Omega_{\mu}\pm\Omega_{\mu'},\qquad \boldsymbol{k}_{s}=\boldsymbol{k}_{i}\pm\boldsymbol{q}_{\mu}\pm\boldsymbol{q}_{\mu'} \tag{7.3.9}$$

式(7.3.7)相应于瑞利散射. 式(7.3.8)代表由激发光产生或湮没一个声子的一级散射，$\omega_{s}=\omega_{i}-\Omega_{\mu}$ 为向长波频移的光，称为斯托克斯散射；$\omega_{s}=\omega_{i}+\Omega_{\mu}$ 为向短波频移的反斯托克斯散射. 式(7.3.9)表示与双声子过程有关的二级散射.

将式(7.3.6)代入电偶极子辐射能朗坡印廷矢量 $\boldsymbol{S}$ 的表达式

$$\boldsymbol{S}=\frac{c}{4\pi}\left\{\frac{1}{Rc^{2}}\left|\frac{\boldsymbol{R}}{R}\times\left[\frac{\boldsymbol{R}}{R}\times\ddot{\boldsymbol{P}}\right]\right|\right\}^{2} \tag{7.3.10}$$

再求出一个振动周期内的平均值 $\bar{S}$，最后求在立体角元 $\mathrm{d}\Omega$ 内每秒的能流 $I\mathrm{d}\Omega=R^{2}\bar{S}\mathrm{d}\Omega$，可得

$$I=\frac{1}{2\pi C^{3}}\sum_{(i)=(1),(2)}\sum_{\rho\sigma}\boldsymbol{n}^{(i)}_{\rho}\boldsymbol{n}^{(i)}_{\sigma}[\omega_{i}^{4}(\alpha^{0}_{\rho\sigma})^{2}E_{0i}^{2} \tag{7.3.11}$$

$$+\sum_{\mu=1}^{3N}(\omega_{i}\pm\Omega_{\mu})^{4}(\alpha^{0}_{\rho\sigma,\mu})^{2}(\pi_{\mu}A_{\mu}e_{i\eta}E_{0i})^{2}$$

$$+\frac{1}{2}\sum_{\mu\mu'}(\omega_{i}\pm\Omega_{\mu}\pm\Omega_{\mu'})^{4}(\alpha^{0}_{\rho\sigma,\mu\mu'})^{2}(\pi_{\mu}\pi_{\mu'}e_{i\sigma})(A_{\mu}A_{\mu'}E_{0i})^{2}+\cdots]^{2},$$

其中 $\boldsymbol{n}^{(1)}$ 和 $\boldsymbol{n}^{(2)}$ 为与 $\boldsymbol{R}$ 垂直的两个单位矢量. 此式也表示散射光除包含激发光的频率外，还有其它频率的光，其频率由式(7.3.8)和式(7.3.9)给出.

2. 光散射的量子理论说明

喇曼效应的机制和荧光现象不同，并不吸收激发光，因此不能用实际的上能级来解释，玻恩和黄昆[22]用虚的上能级概念说明了喇曼效应. 如图 7.3.2 所示，设原子的初始电子态为 $|a\rangle$，振

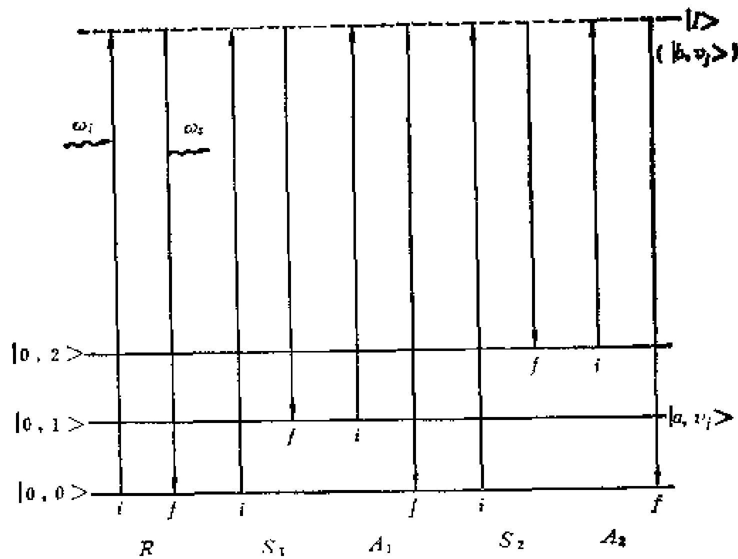


图 7.3.2 喇曼散射跃迁机制

动态为$|v_j\rangle$，激发光与此原子作用引起极化可以看为虚的吸收，表述为电子跃迁到虚态$|b\rangle$，即中间态$|I\rangle$. 虚能级上的电子立即跃迁到下能级而发光，即为散射光. 设仍回到初始的电子态，则有如图 7.3.2 中的几种情况. 如终态为$|v_j\rangle$，则为瑞利散射；如为$|v_j\pm1\rangle$，则为一级散射；如为$|v_j\pm2\rangle$或$|v_j\pm1\rangle|v'_j\pm1\rangle$，则为二级散射；+号为斯托克斯散射，−号为反斯托克斯散射.

光子场和声子场可用(频率，波矢，偏振单位矢量，量子数)来表征. 对激发光为$(\omega_i, \boldsymbol{k}_i, \boldsymbol{e}_i, n_i)$，散射光为$(\omega_s, \boldsymbol{k}_s, \boldsymbol{e}_s, n_s)$，声子为$(\Omega_j, \boldsymbol{q}_j, \boldsymbol{\pi}_j, v_j)$. 原子与辐射场的初态为$|i\rangle=|a, n_i, n_s, v_j\rangle$，中间态为$|I\rangle=|b, n'_i, n'_s, v'_j\rangle$，终态为$|f\rangle=|a, n_i-1, n_s+1, v''_j\rangle$.

现在求散射效率，这里只说明主要结果，详细推导请参考专著(例如参考书目中 Poulet 和 Mathieu 的著作). 首先求散射的跃迁几率. 原子与辐射场相互作用的哈密顿量为

$$H=H_0+H_1+H_2=H_0-\frac{e}{m}\boldsymbol{A}\cdot\boldsymbol{P}+\frac{e^2}{m}\boldsymbol{A}^2 \tag{7.3.12}$$

其中 H_0 为无辐射场时体系的哈密顿量，$\boldsymbol{P}$ 为电子的动量，$\boldsymbol{A}$ 为矢势，通常 $H_2\ll H_1$，H_2 可忽略. 在二次量子化表象中，$\boldsymbol{A}$ 可写成

$$\boldsymbol{A}_{1\sigma}=\frac{2\pi\hbar c^2}{\varepsilon V\omega_1}(\hat{a}_{1\sigma}e^{-i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}}+\hat{a}_{1\sigma}^{+}e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}})\boldsymbol{e}_{1\sigma} \tag{7.3.13}$$

其中V为晶体体积，$\hat{a}_{1\sigma}$，$\hat{a}_{1\sigma}^{+}$分别为光子的湮没算符和产生算符，$\boldsymbol{e}_{1\sigma}$为光子的单位偏振矢量.

原子在做晶格振动，因此电子的动量 $\boldsymbol{P}$ 可展开为原子简正振动位移 $\boldsymbol{Q}$ 的函数：

$$\boldsymbol{P}=\boldsymbol{P}_0+B\boldsymbol{Q}+C\boldsymbol{Q}\boldsymbol{Q}'+\cdots, \tag{7.3.14}$$

$$\boldsymbol{Q}=\left(\frac{\hbar}{2NM_s\Omega_j}\right)^{\frac{1}{2}}(\hat{b}_j e^{-i\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{R}}+\hat{b}_j^{+}e^{i\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{R}})\boldsymbol{\pi}_j, \tag{7.3.15}$$

其中N为晶体中的原子数，M_s为原子质量，$\hat{b}_j$和$\hat{b}_j^{+}$分别为声子的湮没算符和产生算符.

用 H_1 计算一级微扰时，由于$\langle f|H_1|i\rangle=0$，因此必须考虑二级微扰的贡献. 跃迁几率振幅

$a^{(2)}(t)$为

$$-\hbar^2 a^{(2)}(t)=\sum_{I\neq 0}\int_0^t \mathrm{d}t_1\langle \mathrm{f}|H_1|\mathrm{I}\rangle \mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega_{fI}t_1}\int_0^{t_1}\mathrm{d}t_2\langle \mathrm{I}|H_1|\mathrm{i}\rangle \mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega_{Ii}t_2}$$

$$=X_0+X_1+X_2+\cdots, \tag{7.3.16}$$

其中

$$X_0=\frac{e^2}{m^2}\sum_{I\neq 0}\int_0^t \mathrm{d}t_1\langle f|\boldsymbol{A}\cdot\boldsymbol{P}_0|\mathrm{I}\rangle \mathrm{eiw}f^{It_1}\int_0^{t_1}\mathrm{d}t_2\langle \mathrm{I}|\boldsymbol{A}'\cdot\boldsymbol{P}_0|\mathrm{i}\rangle \mathrm{e}^{i\omega_{Ii}t_2} \tag{7.3.17}$$

$$X_2=\frac{e^2}{m^2}\sum_{I\neq 0}\left\{\int_0^t \mathrm{d}t_1\langle \mathrm{f}|\boldsymbol{A}\cdot B\boldsymbol{Q}|\mathrm{I}\rangle \mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega_{fI}t_1}\int_0^{t_1}dn_2\langle \mathrm{I}|\boldsymbol{A}'\cdot\boldsymbol{P}_0|\mathrm{i}\rangle \mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega_{Ii}t_2}\right.$$

$$\left.+\int_0^t \mathrm{d}t_1\langle \mathrm{f}|\boldsymbol{A}\cdot\boldsymbol{P}0|I\rangle \mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega_{fI}t_1}\int_0^{t_1}\mathrm{d}t_2\langle \mathrm{I}|\boldsymbol{A}'\cdot BQ_0|\mathrm{i}\rangle \mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega_{Ii}t_2}\right\}, \tag{7.3.18}$$

这里 $\boldsymbol{A}'$ 表示 $\boldsymbol{A}_{l'\sigma'}$. 上式中 X_0, X_1, X_2(未写出表达式)分别为瑞利散射、一级喇曼散射和二级喇曼散射的跃迁几率振幅.

下面说明计算一级斯托克斯散射的结果. 设$|\mathrm{i}\rangle=|\mathrm{a}, n_\mathrm{i}, n_\mathrm{s}, v_\mathrm{j}\rangle$, $|\mathrm{f}\rangle=|\mathrm{a}, n_\mathrm{i}-1, n_\mathrm{s}+1, v_\mathrm{j}+1\rangle$, 经过繁长的计算可得

$$a^{(2)}(t)=\frac{e^2}{m^2}\frac{2\pi c^2}{V}\left(\frac{B_0}{\omega_\mathrm{i}\omega_\mathrm{s}\Omega_\mathrm{j}}\right)^{1/2}[n_\mathrm{i}(n_\mathrm{s}+1)(v_\mathrm{j}+1)]^{1/2}$$

$$\times\sum_{I\neq 0}M_\mathrm{I}\frac{2\mathrm{i}\sin\frac{t}{2}(\omega_\mathrm{i}-\omega_\mathrm{s}-\Omega_\mathrm{j})}{\omega_\mathrm{i}-\omega_\mathrm{s}-\Omega_f}\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\frac{t}{2}(\omega_i-\omega_s-\omega_f)}\mathrm{e}^{\mathrm{i}(\boldsymbol{k}_\mathrm{i}-\boldsymbol{k}_s-\boldsymbol{q})\cdot\boldsymbol{R}}, \tag{7.3.19}$$

其中

$$M_\mathrm{I}\equiv\frac{[\boldsymbol{e}_\mathrm{f}, \langle \mathrm{f}|B\pi_\mathrm{j}|\mathrm{I}\rangle][\boldsymbol{e}_\mathrm{i}, (\boldsymbol{P}_0)_{\mathrm{Ii}}]}{\varepsilon_\mathrm{b}-\varepsilon_\mathrm{a}-\hbar\omega_\mathrm{i}}+\frac{[\boldsymbol{e}_\mathrm{i}, \langle \mathrm{f}|B\pi_\mathrm{j}|\mathrm{I}\rangle][\boldsymbol{e}_\mathrm{f}, (\boldsymbol{P}_0)_{\mathrm{Ii}}]}{\varepsilon_\mathrm{b}-\varepsilon_\mathrm{a}+\hbar\omega_\mathrm{s}}, \tag{7.3.20}$$

ε_a 和 e_b 为原子的基态和中间态的电子能量.

式(7.3.19)中最后的指数项对整个晶体的原子坐标 $\boldsymbol{R}$ 求和时, $a^{(2)}(t)$不为零的条件为

$$\boldsymbol{k}_\mathrm{s}=\boldsymbol{k}_\mathrm{i}-\boldsymbol{q} \qquad \text{(斯托克斯散射)}. \tag{7.3.21}$$

由式(7.3.19)经过计算可求出散射几率 W:

$$W=\frac{c\hbar e^4}{M_\mathrm{s}m^4}\frac{\omega_\mathrm{s}}{\omega_\mathrm{i}\Omega_\mathrm{j}}n_\mathrm{i}(n_\mathrm{s}+1)(v_\mathrm{j}+1)\left|\sum_I M_\mathrm{I}\right|^2\delta(\omega_\mathrm{i}-\omega_\mathrm{s}-\Omega_\mathrm{j})\mathrm{d}\Omega, \tag{7.3.22}$$

其中 $\mathrm{d}\Omega$为沿散射光方向的立体角元. δ 函数导致能量守恒定则

$$\omega_\mathrm{s}=\omega_\mathrm{i}-\Omega_\mathrm{j} \qquad \text{(斯托克斯散射)}. \tag{7.3.23}$$

这里得到的选择定则式(7.3.21)和式(7.3.22)是与经典方法得到的式(8.3.8)一致的. 对反斯托克斯散射,上述二式中的一号改为+号.

通常用微分散射截面 $\mathrm{d}\sigma$ 或散射效率 S 来表述光散射, S 的定义为固体内单位长度上散射光功率与入射光功率的比值. 由式(8.3.22)经过推导可以求出

$$S=\frac{V\hbar e^4}{M_a m^4}d\Omega\left(\frac{\omega_s}{\omega_i\Omega_j}\right)(n_a+1)(v_j+1)|e_s\cdot\vec{R}\cdot e_i|^2, \tag{7.3.24}$$

其中$\vec{R}$为喇曼张量，

$$R=\sum_I\left\{\frac{\langle f|B\pi_j|I\rangle\langle I|P_0|i\rangle}{\varepsilon_b-\varepsilon_a-\hbar\omega_i}+\frac{\langle i|P_0|I\rangle\langle I|B\pi_j|f\rangle}{\varepsilon_b-\varepsilon_a+\hbar\omega_s}\right\}. \tag{7.3.25}$$

可以证明，经典理论中极化率张量分量的一阶导数 $\alpha_{\rho\sigma,\mu}$与量子理论得到的R存在着简单关系，属于相同的张量，二者都称为喇曼散射张量.

上述理论是用原子的气体论方式处理喇曼散射问题，并未涉及到光与晶格相互作用的具体形式. Loudon[23]把喇曼过程考虑为光激发的电子和空穴与晶格相互作用产生或湮没一个声子后复合发射散射光，具体处理了此过程.由此推出的散射几率表明，散射的选择定则与式(8.3.21)和式(8.3.23)相同. 根据 Loudon 的计算，经典理论中的极化率导数 $\alpha_{\rho\sigma,\mu}$ 与量子理论中的喇曼散射张量 $R^{\mu}_{\sigma\rho}$ 属于相同的张量. 一级喇曼散射不为零要求喇曼张量 $\alpha_{\rho\sigma,\mu}$ 或 $R^{\mu}_{\rho\sigma}$ 不为零.

7.3.2 实验装置

喇曼分光光度计有成套的设备，也可以分部件装配. 图 7.3.3 为谱仪的装置示意图，主要有激光光源、外光路系统及样品装置、双单色仪和探测记录装置，现分述如下.

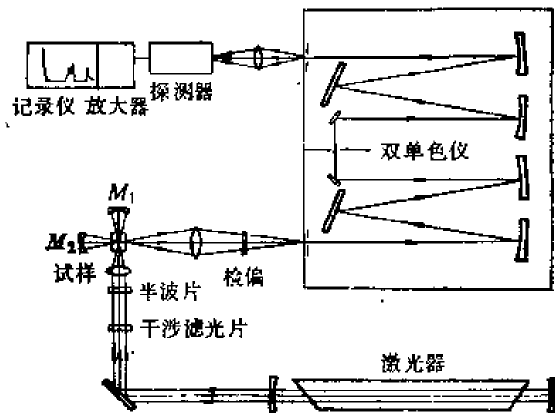


图 7.3.3 喇曼光谱仪示意图

1. 激光光源

激光出现以前主要用低压水银灯作为光源，目前已很少使用.

为了激发喇曼光谱，对光源最主要的要求是应当具有相当好的单色性，即线宽要窄，并能够在试样上给出高辐照度. 气体激光器能满足这些要求，自准性能好，并且是平面偏振的. 各种气体激光器可以提供许多条功率水平不同的分立波数的激发线. 最常用的是氩离子激光，波长为 514.5 nm 和 488.0 nm 的谱线最强，单频输出功率为 0.2～1W 左右. 也可以用氦氖激光(632.8nm，约 50 mW)或氪离子激光(647.1 nm，约 0.5W).

通常所谓具有一定波长的激光实际上是由许多波数略有差异的纵模组成，这些模的集合构成一个带的包迹，其宽度决定这个激光波数的观测宽度.以氩离子激光的 514.53nm($19430cm^{-1}$)这条线为例，通常它的线宽为 $0.15cm^{-1}$. 如果采用腔内选模标准具后，线宽变得极窄，可达 $0.001\ cm^{-1}$. 此时，单模输出功率约降到多模输出的二分之一. 单模工作的激光器对于高分辨光谱研究很重要.

在进行共振喇曼光谱实验时须用可调谐染料激光器作光源. 纳秒激光脉冲技术用于时间分辨喇曼散射. 用于非线性喇曼效应研究的光源多为固体激光器，其实验装置也与线性喇曼散射的不同.

2. 外光路系统及样品装置

激光器之后到双单色仪之前为外光路系统和试样装置，它的作用是为了要在试样上得到最有效的照射，最大限度地收集散射光，还要适合于作不同状态的试样在各种不同条件(如高、低温等)下的测试.

由上述激光器发出的激光都是线偏振光，先要通过干涉滤光片以除去有害的激光频率或等离子体振荡频率，再通过一个半波片(当需要使偏振平面旋转 90° 时才用). 也可以将可变光阑插入光束中，以限制光束的直径和减少激光等离子体振荡的干扰. 散射光束先通过检偏器，然后通过偏振干扰器(水晶劈，图 7.3.3 中未画出)使射到单色仪狭缝上的光为自然光，以避免由于单色仪对各种偏振光具有不同的透过率导致的偏振测量中的误差.

由于喇曼散射的效率很低，试样装置要能以最有效的方式照射样品和聚集散射光，它的光学设计是非常重要的. 通常采用聚焦激光束照射到试样上，以提高试样上的辐照度，产生喇曼散射. 一般用透镜 L_1 聚焦激光束，使其最集中的区域(束腰处直径可达约 10μm)照射到试样上，试样上的辐照度大约可增大一千倍. 如功率密度太高会损坏样品时，则不用透镜. 透镜 L_2 把样品上被激光束照明的焦柱部分准确地成象在单色器的入射狭缝上，以最佳的立体角聚集散射光，并使之与单色器的集光立体角相匹配. 试样室内的凹面镜 M_1 和 M_2 是用以提高散射强度的. M_1 把透过试样的激光束反射回来多次通过试样，以增强激光对试样的激发效率. 对于透明试样照射光的强度增大五倍以上. M_2 则把反方向的散射光收集起来反射回去，可将进入单色器的散射光的立体角增加一倍. 在做单晶体的喇曼散射实验时，由于 M_1 和 M_2 改变了散射的几何配置，所以不用这两个反射镜.

在聚焦的入射光的情况下，试样可以很小，原则上只需要相当于照射光束的焦柱体积即可，可以进行微量样品的工作. 一般情况下，为了容易加工和安放总是把样品做得大一些. 图 7.3.3 中所示的情况是直角散射(90°散射)，有时根据实验条件的安排或试样为非透明时需要进行背向散射(180°散射，图 7.3.4(*a*)). 在研究声子-电磁激元(phonon-polariton)时采用近前方散射方式(0°散射，图 7.3.4(*b*))，此时需加一遮光板 *D* 以测量不同散射角的散射光的频移. 由于试样的性质、形态和形状不同，还有许多种放置试样和照明的系统，这里不再一一例举. 如样品为粉末状的，可压成片，或放在玻璃管内；如样品为液体，可放在毛细管状的试样池内. 图 7.3.4(*c*)和图 7.3.4(*d*)分别为进行低温和高温下光散射实验的装置的示意图.

3. 分光系统

分光系统是喇曼谱仪的核心部分，它的主要作用是把散射光分光并减弱杂散光. 分光系统要求有高的分辨率和低的杂散光，一般用双联单色仪. 典型的双联单色仪(示意图见图 7.3.3)的每个单色仪系统包括一个反射光栅和一面准直镜及一面聚焦镜. 两个单色仪耦合起来，色散是相加的，可以得到较高的分辨率(约 1 cm^{-1}). 双联单色仪的杂散光(在 50cm^{-1}处)可以达到 10^{-11}. 分光系统的出口狭缝只容许一条狭窄的波数带进入探测器，转动衍射光栅可使相继的各带依次进入探测器. 扫描速率由每分钟 500cm^{-1} 至 0.5cm^{-1}不等. 通常将光栅方位转换成波数，直接由标尺上读出，也可用已知波数的发射谱直接校准.

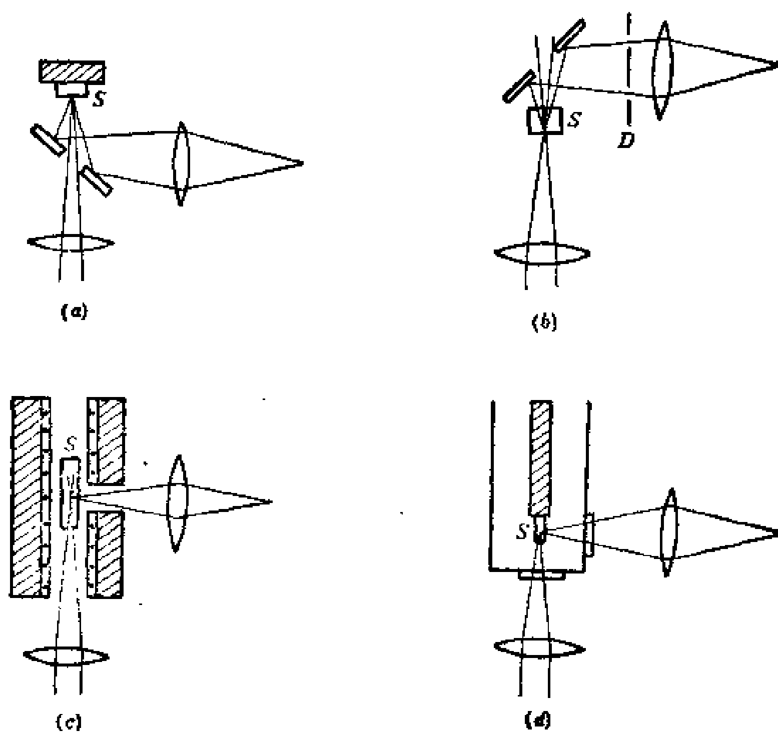


图 7.3.4 几种照明装置：(a) 背向散射，(b) 近前方散射，(c) 高温 90°散射，(d) 低温 90° 散射

杂散光会影响低波数处弱的喇曼谱线的探测. 瑞利散射通常与喇曼散射一起出现，而其强度比喇曼散射大 $10^2\sim10^4$ 倍，而样品中的光学缺陷也使散射光在入射波数处的强度增大. 由于分光系统的缺陷，会使波数为 ν_0 的光有一小部分出现在输出焦平面上位置邻近于 ν_0 的其它波数值的地方，造成所谓杂散光，这将会掩盖低波数的喇曼谱线. 为了降低杂散光，有时再加一个联动的第三单色仪，此时分辨率也提高了，但谱线强度也相应减弱. 在使用氩离子激光 514.5nm作为激发光时，如在单色器前加碘吸收盒，也能抑制由于激发线引起的杂散光，此时氩离子激光器要采用单纵模输出.

4. 探测、放大和记录系统

喇曼光谱仪的探测器为光电倍增管. 用不同波长的激发光，散射光在不同的光谱区，要选用合适的光谱响应的光电倍增管. 为了减少其暗电流降低噪声，以提高信噪比，需用致冷器冷却光电倍增管. 处理光电倍增管输出的电子脉冲的方法有直流放大法、交流放大法和光子计数法。当输出电流大于 10^{-9} A 时用直流放大器，小于 10^{-10} A 时用光子计数器. 交流放大法目前已较少采用.

在直流测量法中，增大光电倍增管的响应时间，使其倒数大于光子到达速率，则与各个光子对应的脉冲不可分辨，流向光电倍增管的负载电阻的电流是连续的，电流的大小与射到光电阴极的光强成正比，经过直流放大后，用笔式记录仪记录.

光子计数器适合于探测微弱信号. 它的计数范围为每秒 $10^1\sim10^6$ 个脉冲，相邻的两个脉冲的时间间隔为 0.1s～10μs，而光电倍增管内光电子脉冲形成的时间为 0.1～10 μs，因此光电倍

增管中所产生的电脉冲信号是分立的，光子计数器就是要算出这些脉冲数目．光电子脉冲和噪声脉冲在幅度大小和分布上都不相同，可以利用幅度甄别器或脉冲高度分析器部分地将二者分开，再通过脉冲成形电路产生等幅等脉宽的脉冲，用电子计数器计数，送入记录仪．光子计数法不适用于强光信号．

交流法是用相敏放大器或锁相放大器，用机械斩波器调制入射光，用交流放大器进行放大，再将放大后的交流信号和参考信号混合（锁相）进行检波．这种方法可以去掉有害信号，提高信噪比．

5．实验中应注意的几个问题

在喇曼光谱实验中，为了得到高质量的谱图，除了选用性能优异的谱仪外，正确地使用光谱仪，控制和提高仪器分辨率和信噪比是很重要的．

出射入射和中间狭缝是喇曼光谱仪的重要部分．入射、出射狭缝的主要功能是控制仪器分辨率，中间狭缝主要是用来抑制杂散光．对于一个光谱仪，即使用一绝对单色光照射狭缝，其出射光也总有一宽度为$\Delta\nu$的光谱分布．这主要是由仪器光栅、光学系统的象差、零件加工及系统调整等因素造成的，并由此决定了仪器的极限分辨率．在实际测量中，随着狭缝宽度加大，分辨率还要线性下降，使谱线展宽．一般喇曼光谱实验中，习惯用仪器带通（光谱仪所能通过的谱线半高宽度）来表征分辨率．仪器带通是倒数线性色散的函数，对某一光谱仪，它主要依赖入射光的波长．例如对于 SPEX 1403 型（1800 条/mm 光栅）双单色仪，在 514.5 nm 处的倒数线性色散为 $12cm^{-1}/mm$，因此 50 μm 的缝宽将给出 $0.6cm^{-1}$ 的带通，由此可以估计出狭缝的机械宽度．

入射、出射狭缝的高度对分辨率的影响一般常被忽略．实际上增加直狭缝的高度会减少仪器分辨率，这是因为光谱线在出射狭缝平面上略有弯曲，增加狭缝高度对分辨率的影响相当于增加了缝狭宽度．为此，当实验中需要高分辨率时应限制狭缝的高度，一般缝高不宜超过 2 mm．

由于分辨率是光栅宽度的线性函数，如果收集光系统不能照明整个光栅，则仪器分辨率将会下降．自己组装光谱仪系统时更应注意这一点，要使收集散射光的立体角与单色仪的集光立体角相匹配．实际测量中也应注意把散射光正确地聚焦到入射狭缝上，否则不但降低了分辨率也影响了信号灵敏度．

提高激发光强度或增加缝宽能够提高信噪比，但在进行低波数测量时这样做常常会因增加了杂散光而适得其反．一般应首先尽量降低杂散光，例如，适当减小狭缝宽度和高度，保证仪器光路准直等；然后再考虑用重复扫描、增加取样时间或计算机累加平均等方法来消除激光器、光电倍增管及电子学系统带来的噪声．

激光波长对杂散光及信噪比的影响十分显著．当狭缝宽度和高度不变时，用氩激光 514.5nm 比用 488.0 nm 波长激发样品，杂散光要小一到二个数量级（$\pm100cm^{-1}$ 范围内），并且分辨率有所提高．这一方面是由于长波长激光对仪器内少量灰尘或试样中缺陷的散射弱；另一方面由于狭缝宽度一样时，不同波长的光由出射狭缝出射时所包含的谱带宽度不一样．所以一般用长波长的激光谱线做为激发光，对获得高质量的谱图有利．

伴随喇曼光谱出现的荧光背景是一种难以克服的噪声来源．强的荧光谱带不但会淹没弱的

喇曼信号，而且由于光电倍增管的发射噪声会随入射光通量的平方根增加，在非常强的荧光背景的情况下，将导致发射噪声的涨落，从而破坏了所要测量的光谱．降低荧光背景一般可采用纯化试样，长时间辐照试样，利用喇曼散射与荧光的寿命差别，改变激发波长等方法．

当需要对喇曼谱线的强度和线型作精确测量时，应考虑到用标准灯校准光谱仪的光谱响应，测量单晶样品时，必须对光栅的偏振响应进行校准．

7.3.3 晶格振动谱的分析

进行晶格振动谱的实验要分析喇曼谱线的归属，即谱线是由那种声子产生的．本节主要叙述识别谱线的方法．

1. 参与一级喇曼散射的声子是 Γ 点的

如前所述，一级喇曼散射的选择定则为 $\omega_i=\omega_s\pm\Omega_j$，$\boldsymbol{k}_i=\boldsymbol{k}_s\pm\boldsymbol{q}_j$．在晶体中光子的波矢为 $|\boldsymbol{k}|=n\omega/c$，由于声子的能量 $\hbar\Omega$ 比光子的能量 $\hbar\omega$ 小得多，所以 $\omega_s\approx\omega_i$，因此 $|\boldsymbol{k}_i|\approx|\boldsymbol{k}_s|$．在直角散射时 $q=\sqrt{2}k_i$，背散射时 $q\approx 2k_i$．通常所用的激发光波长为 500nm 左右，因此 $k_i\approx 2\times 10^5\mathrm{cm}^{-1}$，$q$ 与此同数量级，与声子色散的第一布里渊区边界 $q_{max}\approx 10^8\mathrm{cm}^{-1}$ 比较，小三个数量级，因此声子的波矢 q 很接近于布里渊区中心，即 Γ 点．所以参与一级喇曼散射的声子可以看成 Γ 点的声子，即长波长的晶格振动模．

2. Γ 点晶格振动的群论对称性分类

要判明喇曼谱线属于那一类声子，首先要分析所研究的晶体中按对称性分类有哪几类声子．如上述，一级喇曼散射只涉及到 Γ 点的晶格振动，因此只需考虑 Γ 点的晶格振动对称性分类即可．分类方法一般是按波矢群进行对称性分类，而对 Γ 点来讲，也就是按晶体点群的不可约表示进行分类．先以原子位移为基建立晶体点群的 $3n$ 维表示，然后将这个 $3n$ 维表示约化为点群的不可约表示之和．这些不可约表示的数目和维数给出了不同振动频率的数目和相应振动模的简并度．

实际的作法并不需要建立 $3n$ 维可约表示，而只要计算出这种表示的特征标即可，因为通过特征标就可以把表示约化了．特征标 χ_Γ 的计算公式为

$$\chi_\Gamma(R)=U_R(\pm 1+2\cos\theta_R), \tag{7.3.26}$$

其中 U_R 为在对称操作 R 下在初基晶胞中保持位置不变的原子数目，只有这种原子对特征标才有贡献．$(\pm 1+2\cos\theta_R)$ 为以极矢量为基的 R 对称操作的三维表示的特征标．对普通的转动操作 1 前面的符号取“+”，对含反演的操作则前面的符号取“−”．θ_R 为转动角．$(\pm 1+2\cos\theta_R)$ 的数值可以利用点群的特征标表得到．在特征标表中找出相应于极矢量的三个分量 T_x, T_y 和 T_z 的三个不可约表示，将它们的特征标相加起来即为 $(\pm 1+2\cos\theta_R)$ 的数值．利用此值，就可用下式对可约表示进行约化：

$$n^{(i)}=\frac{1}{g}\sum_R \chi^{(i)}(R)\chi_\Gamma(R), \tag{7.3.27}$$

其中 g 为点群的阶，$\chi^{(i)}(R)$ 为点群的第 i 个不可约表示的特征标．$n^{(i)}$ 就是具有第 i 个不可约

表示对称性的晶格振动模的数目.

3. 与晶体对称性相关的选择定则

根据对称性分类，得出该晶体的对称类型的声子的种类和数目. 但是不是任何对称类型的晶格振动模都能引起一级喇曼散射. 能引起一级喇曼散射的振动模称为喇曼活性的，反之称为喇曼非活性的. 判断是否为喇曼活性的条件为与对称性有关的选择定则，用群论的语言表述为：一个晶格振动模，如果它的不可约表示与极化率张量 $\alpha_{\rho\sigma,\mu}$ 所具有的不可约表示之一相同时是喇曼活性的，否则就是喇曼非活性的.

实际运用时可采取简便的方法. 由于 $\alpha_{\rho\sigma,\mu}$ 是笛卡儿坐标的二次函数(如 x^2, xy 及其线性组合 x^2-y^2 等)，如果点群的不可约表示的基具有二次函数的形式，则 $\alpha_{\sigma\rho,\mu}$ 具有此不可约表示. 因此可查特征标表，看此振动模所属的不可约表示后面是否列有笛卡儿坐标的二次函数，如有则为喇曼活性的，否则就是喇曼非活性的. 根据上述分析，表 7.3.1 列出了 32 个点群的晶体的喇曼活性振动模，只要查此表即可. 其中有些喇曼活性模不可约表示符号后面标出了 x, y 或 z，表明这些模也是红外活性的，x, y 或 z 为其偏振方向. 这种既是喇曼活性又是红外活性的振动模只出现在没有对称中心的晶体中，即压电晶体中. 在有对称中心的晶体中，只有偶态振动模（其不可约表示下角标为 g）是喇曼活性的，而奇态的振动模（下角标为 u，表中未列）是红外活性，但为喇曼非活性的. 因此喇曼光谱和红外光谱是互相补充的.

4. 喇曼散射效率

在已知喇曼活性的声子的种类和数目后，就要采用不同的散射几何配置，分析其散射效率 S，以确定在不同的几何配置下得到的是那一类或那几类声子的喇曼谱.

非极性晶格振动模的喇曼散射效率由式(7.3.24)推出，

$$S=A\left[\sum_{\rho\sigma} e_i^{\sigma} R_{\sigma\rho} e_s^{\rho}\right]^2, \tag{7.3.28}$$

其中 A 为常数因子，上角标 $\sigma, \rho(=x, y, z)$ 标明 e 在晶体主轴上分量. 极性晶格振动模(振动时电偶极矩改变)的喇曼散射效率经过计算为

$$S=A\left[\sum_{\rho\sigma,\tau} e_i^{\sigma} R_{\sigma\rho}^{\tau}(\alpha\xi^{\tau}+\beta q^{\tau}) e_s^{\rho}\right]^2, \tag{7.3.29}$$

ξ^{τ} 为声子极化方向单位矢量 ξ 在主轴 τ 上的分量. βq^{τ} 是与极性振动产生的电场有关的散射，β 与电场强度成正比，q^{τ} 为波矢的单位矢量在主轴 τ 上的分量. 喇曼张量分量 $R_{\sigma\rho}$ 可由表 7.3.1 中查出，表中每个喇曼活性声子的不可约表示符号的上方都有一个矩阵，给出了 $R_{\sigma\rho}$ 的非零分量. $R_{\rho\sigma}^{\tau}$ 的上角标 τ 表示属于 τ 极化方向的喇曼张量矩阵的分量，与表中不可约表示记号后括号内所标的记号一致.

5. 喇曼散射实验的几何配置

喇曼散射实验中，一般采用下述记号描述实验的几何配置，即，$\boldsymbol{k}_i(e_i, e_s)\boldsymbol{k}_s$ = 入射光方向(入射光偏振方向，散射光偏振方向)散射光方向. 如 $x(zz)y$ 表示入射光和散射光的方向分别为晶体的 x 和 y 方向，而其偏振方向皆为 z 方向.

表 7.3.1　各晶体点群的喇曼活性振动模和喇曼张量

晶　系	点　群		喇曼活性振动模和喇曼张量				
三斜晶系			$\begin{bmatrix} a & d & e \\ d & b & f \\ e & f & c \end{bmatrix}$				
	1	C_1	$A(x,y,z)$				
	$\bar{1}$	C_i	A_g				
单斜晶系			$\begin{bmatrix} a & & d \\ & b & \\ d & & c \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} & e & \\ e & & f \\ & f & \end{bmatrix}$			
	2	C_2	$A(y)$	$B(x,z)$			
	m	C_s	$A'(x,z)$	$A''(y)$			
	$2/m$	C_{2h}	A_g	B_g			
正交晶系			$\begin{bmatrix} a & & \\ & b & \\ & & c \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} & d & \\ d & & \\ & & \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} & & e \\ & & \\ e & & \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} & & \\ & & f \\ & f & \end{bmatrix}$	
	222	D_2	A	$B_1(z)$	$B_2(y)$	$B_3(x)$	
	$mm2$	C_{2v}	$A_1(z)$	A_2	$B_1(x)$	$B_2(y)$	
	mmm	D_{2h}	A_g	B_{1g}	B_{2g}	B_{3g}	
三角晶系			$\begin{bmatrix} a & & \\ & a & \\ & & b \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} c & d & e \\ d & -c & f \\ e & f & \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} d & -c & -f \\ -c & -d & e \\ -f & e & \end{bmatrix}$		
	3	C_3	$A(z)$	$E(x)$	$E(y)$		
	$\bar{3}$	C_{3i}	A_g	E_g	E_g		
			$\begin{bmatrix} a & & \\ & a & \\ & & b \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} c & & \\ & -c & d \\ & d & \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} & -c & -d \\ -c & & \\ -d & & \end{bmatrix}$		
	32	D_3	A_1	$E(x)$	$E(y)$		
	$3m$	C_{3v}	$A_1(z)$	$E(y)$	$E(-x)$		
	$\bar{3}m$	D_{3d}	A_{1g}	E_g	E_g		
四方晶系			$\begin{bmatrix} a & & \\ & a & \\ & & b \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} c & d & \\ d & c & \\ & & \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} & & e \\ & & f \\ e & f & \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} & & -f \\ & & e \\ -f & e & \end{bmatrix}$	
	4	C_4	$A(z)$	B	$E(x)$	$E(y)$	
	$\bar{4}$	S_4	A	$B(z)$	$E(x)$	$E(-y)$	
	$4/m$	C_{4h}	A_g	B_g	E_g	E_g	
			$\begin{bmatrix} a & & \\ & a & \\ & & b \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} c & & \\ & -c & \\ & & \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} & d & \\ d & & \\ & & \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} & & e \\ & & \\ e & & \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} & & \\ & & e \\ & e & \end{bmatrix}$
	$4mm$	C_{4v}	$A_1(z)$	B_1	B_2	$E(x)$	$E(y)$
	422	D_4	A_1	B_1	B_2	$E(-y)$	$E(x)$
	$\bar{4}2m$	D_{2d}	A_1	B_1	$B_2(z)$	$E(y)$	$E(x)$
	$4/mmm$	D_{4h}	A_{1g}	B_{1g}	B_{2g}	E_g	E_g

晶 体	点 群		喇曼活性振动模和喇曼张量					
六角晶系			$\begin{bmatrix} a & & \\ & a & \\ & & b \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} & & c \\ & & d \\ c & d & \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} & & -d \\ & & c \\ -d & c & \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} e & f & \\ f & -e & \\ & & \end{bmatrix}$		$\begin{bmatrix} f & -e & \\ -e & -f & \\ & & \end{bmatrix}$
	6	C_6	$A(z)$	$E_1(x)$	$E_1(y)$	E_2		E_2
	6	C_{3h}	A'	E''	E''	$E'(x)$		$E'(y)$
	$\bar{6}/m$	C_{6h}	A_g	E_{1g}	E_{1g}	E_{2g}		E_{2g}
			$\begin{bmatrix} a & & \\ & a & \\ & & b \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} & & \\ & & c \\ & c & \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} & & -c \\ & & \\ -c & & \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} & d & \\ d & & \\ & & \end{bmatrix}$		$\begin{bmatrix} d & & \\ & -d & \\ & & \end{bmatrix}$
	622	D_6	A_1	$E_1(x)$	$E_1(y)$	E_2		E_2
	6mm	C_{6v}	$A_1(z)$	$E_1(y)$	$E_1(-x)$	E_2		E_2
	$\bar{6}m2$	D_{3h}	A_1	E''	E''	$E'(x)$		$E'(y)$
	6/mmm	D_{6h}	A_{1g}	E_{1g}	E_{1g}	E_{2g}		E_{2g}
立方晶系			$\begin{bmatrix} a & & \\ & a & \\ & & a \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} b & & \\ & b & \\ & & -2b \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} -\sqrt{3}b & & \\ & \sqrt{3}b & \\ & & 0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} & & \\ & & d \\ & d & \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} & & d \\ & & \\ d & & \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} & d & \\ d & & \\ & & \end{bmatrix}$
	23	T	A	E	E	$F(x)$	$F(y)$	$F(z)$
	m3	T_h	A_g	E_g	E_g	F_g	F_g	F_g
	432	O	A_1	E	E	F_2	F_2	F_2
	$\bar{4}3m$	T_d	A_1	E	E	$F_2(x)$	$F_2(y)$	$F_2(z)$
	m3m	O_h	A_{1g}	E_g	E_g	F_{2g}	F_{2g}	F_{2g}

做单晶体的喇曼实验，很重要的就是要选择好实验的几何配置，原则上要想方设法使一张喇曼谱图上只记录到某一个不可约表示对应的振动模的喇曼谱线，尽量使不同的不可约表示的振动模的喇曼谱线不混在一张图谱上，这样才有利于谱线的识别.

6. 实例

(1) 金刚石结构的晶体(金刚石、硅和锗等)的点群为$O_h(m3m)$，每个初基晶胞中有两个原子，共6个振动自由度. 在Γ点振动模群论对称性分类的结果为：$\Gamma_4^-(F_{1u})+\Gamma_5^+(F_{2g})$. Γ_4^-，是声学模，三重简并，要用布里渊散射方法测量(下一节中介绍). Γ_5^+是光学模，也是三重简并从表7.3.1可知是喇曼活性模，表中给出了三个喇曼张量. 应分别求出这三个矩阵的贡献，并加起来得到总的散射效率. 根据式(7.3.30)，

$$S(F_{2g})=Ad^2\{(e_i^y e_s^z+e_i^z e_s^y)^2+(e_i^z e_s^x+e_i^x e_s^z)^2+(e_i^x e_s^y+e_i^y e_s^x)^2\},$$

即只有一条F_{2g}的喇曼谱线，不论入射光和散射光的方向及其偏振方向如何，谱线强度可能发生变化，但喇曼谱线的频移始终保持不变.

(2) 金红石结构的晶体(TiO_2, MgF_2, MnF_2等)的点群为$D_{4h}(4/mmm)$，每个初基晶胞有两个TiO_2分子，共有18个振动自由度. Γ点晶格振动群论对称性分类的结果表明. 除了声学模和非喇曼活性光学模外共有四个喇曼活性光学模：

$$\Gamma_1^+(A_{1g})+\Gamma_3^+(B_{1g})+\Gamma_4^+(B_{2g})+\Gamma_5^+(E_g),$$

前三个是非简并的，E_g 是双重简并的. 根据表 7.3.1 中的喇曼张量，散射效率分别为：

$$S(A_{1g})=A[a(e_i^x e_s^x+e_i^y e_s^y)+be_i^z e_s^z]^2,$$

$$S(B_{1g})=Ac^2[e_i^x e_s^x-e_i^y e_s^y]^2,$$

$$S(B_{2g})=Ad^2[e_i^x e_s^y+e_i^y e_s^x]^2,$$

$$S(E_g)=Ae^2\{[e_i^x e_s^z+e_i^z e_s^x]^2+[e_i^y e_s^z+e_i^z e_s^y]^2\}.$$

现在来看如何获得并识别这些振动模的喇曼谱线.

① 采取 $y(zz)x$ 配置，即

$e_i^x=0, e_i^y=0, e_i^z=1, e_s^x=0, e_s^y=0, e_s^z=1,$

得出

$$S(A_{1g})=Ab^2,\ S(B_{1g})=0, S(B_{2g})=0, S(E_g)=0,$$

因此在此配置下只出现 A_{1g} 声子的谱线.

② $x(zx)y$配置，得出

$$S(A_{1g})=0,\ S(B_{1g})=0,\ S(B_{2g})=0,\ S(E_g)=Ae^2,$$

只出现 E_g 声子的谱线.

③ $z(xx)y$ 配置，得出

$$S(A_{1g})=Aa^2,\ S(B_{1g})=Ac^2,\ S(B_{2g})=0,\ S(E_g)=0,$$

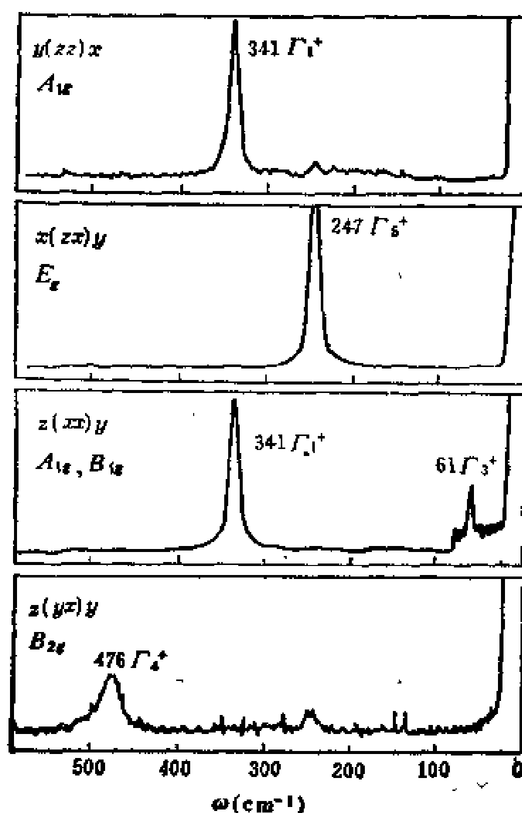


图 7.3.5 MnF_2 的喇曼光谱[44]

出现 A_{1g} 和 B_{1g} 两种声子的谱线. 由①已确定了 A_{1g} 的谱线,另一条则应为 B_{1g} 的谱线.

④ $z(yx)y$ 配置,得出

$$S(A_{1g})=0,\ S(B_{1g})=0,\ S(B_{2g})=Ad^2,\ S(E_g)=0,$$

只出现 B_{2g} 的谱线.

可见只需采取以上四种几何配置就可将四种振动模全部分开，逐一识别. 图 7.3.5 为金红石结构的晶体 MnF_2 按上述四种配置测量得到的喇曼谱图[24].

7. 试样

如上所述,分析晶格振动模的喇曼谱图,首先要根据晶体结构用群论方法计算各种对称性的晶格振动模的种类和数目，并找出哪些振动模是喇曼活性的；再由喇曼散射效率的公式通过计算选择实验的几何配置. 根据散射几何配置，将晶体切割成一定取向的试样. 在聚焦的入射光的情况下,散射体积很小,约为 $0.3mm^3$，试样只要大于此量即可;但一般为了试样加工和实验操作方便,总是做得大一些. 晶体表面平整度差时容易产生杂散光,对低波数区影响较大，表面须研磨抛光. 如为透明晶体,进行散射实验时好的晶体内看不见光路,透过光斑应明暗分明. 晶体内如有包裹体或生长条纹等缺陷时,则能看到光路或有闪光点,此时杂散光显著增大.

7.3.4 应用

喇曼光谱研究的对象可以是各种固体材料:介电晶体、半导体及其表面、金属及其吸附物、超导体、磁性材料、准低维材料和非晶态材料等,在化学方面还用溶液研究分子结构. 从原理上讲,喇曼散射可以研究固体中各种元激发(声子、电磁激元、磁振子、电子激发和等离激元等),喇曼频移代表了元激发的能量,只要其能量在喇曼技术的可测范围(以波数表示大致在 $10\sim3000cm^{-1}$)内就有可能用喇曼光谱进行研究. 喇曼光谱在固体物理学中的应用范围很广，这里只能就其主要方面做一简单的介绍.

本节前面主要介绍了应用较多的晶格振动即声子的研究. 用改变温度和压力的方法可以研究固体的结构相变,当晶体的结构发生转变时,其对称性发生变化，晶格振动模也随之改变. 伴随结构相变可能发生软模现象,即在接近相变点时，横光学声子之一或声学声子的频率趋于零. 喇曼光谱是研究光学声子软化的有力工具.

用喇曼光谱也可以研究电子激发,如束缚于某种特殊离子如稀土离子的电子(紧束缚),束缚于半导体中施主或受主的电子(弱束缚),导带中的电子等. 不论哪种电子激发,其激发态能量处于喇曼散射技术的可测范围内才能应用此方法. 一般试样电子能级间隔较大，不易观察到电子喇曼跃迁. 目前研究得比较多的是稀土离子中的低能电子态，其激发态与基态能级间隔有些仅为几百 cm^{-1},是电子喇曼光谱的良好对象. 这些低能电子态用其它方法研究比较麻烦，用喇曼光谱则很方便，并且能给出激发态的对称性质的信息. 用喇曼光谱方法研究半导体中的杂质能级限于浅施主和受主能级. 电子喇曼散射的散射效率远比声子喇曼散射的低，实验中必须仔细地从晶体的声子喇曼光谱中分离出电子喇曼跃迁. 导带中的电子的喇曼散射研究集中于掺杂半导体中的自由电子,一种是集体激发，即等离激元,另一种是单粒子激发. 金属中的等离子体

振荡频率较高，不能用喇曼散射研究；半导体中自由电子的等离子频率为 $4\sim4000\text{cm}^{-1}$，在喇曼光谱的研究范围.

喇曼光谱还可以研究某些磁振子（自旋波）. 磁振子的频率一般小于声子的频率，因此铁磁体和亚铁磁体中的甚低频激发只能用布里渊散射技术观测. 反铁磁体的磁振子频率一般稍高一些，因此喇曼光谱主要研究反铁磁体中的磁振子.

由于可调谐染料激光器的发展，电子激发可用共振喇曼散射方法进行研究. 由式(7.3.25)可以看出，当激发光的能量等于电子跃迁能量时，喇曼张量发散，散射强度会变得很大，甚至可增至 10^6 倍，对于研究很微弱的散射极为有利. 共振喇曼光谱的实验技术基本上与普通喇曼光谱技术相同，但也有一些特殊要求，主要是光源的频率要可调谐. 由于共振散射截面很大也出现一些新的现象，如吸收增大，出现较强的荧光，出现谐波散射，出现一些违反选择定则的散射峰等.

喇曼散射有一个新扩展的领域，即非线性喇曼效应，如超喇曼效应、受激喇曼效应、逆喇曼效应和相干反斯托克斯喇曼散射等. 用巨脉冲激光器的单色辐射照射物质时，电场对感生偶极子的非线性贡献变得显著，引起新的光谱现象，可看作是喇曼效应的变种，但在原理上和实验装置上都与线性喇曼效应有所不同.

在超喇曼效应中，散射光包括 $2\omega_i$（ω_i 为激发光的频率）和 $2\omega_i\pm\Omega_\mu$ 类型的频率，Ω_μ 为声子 μ 的频率；这相当于吸收两个光子（但上能级仍为虚能级），产生或湮没一个声子，发射一个光子. 由于超喇曼散射的振动选择定则不同于线性喇曼散射，有可能探测红外和喇曼都是非活性的模. 如在研究结构相变时，如果高温相是有对称中心的，则由于选择定则，软模是喇曼非活性的，但是对于超喇曼散射则是活性的. 超喇曼散射用的光源为 Q 开关重复频率的红宝石激光器和掺钕钇铝石榴石激光器. 近年来也有用可调谐染料激光器的，可以进行共振超喇曼散射实验，散射谱线强度可以提高 10^6 倍.

在受激喇曼效应中，散射光的频率为 ω_i 和 $\omega_i\pm n\Omega_\mu$，n 为整数，Ω_μ 为某一喇曼活性振动模的频率. 对应于 $n>1$ 的频率并不是泛音，而是由于第一斯托克斯线通过试样时迅速变得足够强，作为 $\omega_i-\Omega_\mu$ 的强光源而产生位于 $(\omega_i-\Omega_\mu)-\Omega_\mu=\omega_i-2\Omega_\mu$ 的斯托克斯线，而此线又成为新的激发光源，如此等等. 受激喇曼散射光与激光器发出的激光具有完全相同的特性：强度极高，方向性极好，具有高单色性；因此也叫作喇曼激光，同属于光的受激辐射的一种形式，可以作为频率范围很宽的类激光相干强光源. 受激喇曼散射实验用的光源为 Q 开关或锁模固体激光器. 产生受激喇曼散射的物质有液体、固体和气体，一般置于谐振腔内. 如为固体，二通光端面可形成谐振腔，平行度要求与激光谐振腔相同. 对分光系统要求不高，一般用棱镜式摄谱仪即可.

在逆喇曼效应中，用一波数为 ω_i 的巨脉冲激光束和一覆盖 $\omega_i+3500\text{cm}^{-1}$ 的连续辐射同时照射样品时，在连续谱中会观察到波数为 $\omega_i+\Omega_\mu$（Ω_μ 对应于某一喇曼活性振动）的吸收，并发射波数为 ω_i 的辐射，这相当于喇曼效应的逆过程. 从能量守恒关系 $\hbar\omega_i+\hbar\Omega_\mu \rightleftharpoons \hbar(\omega_i+\Omega_\mu)$ 来看，由左至右为反斯托克斯喇曼过程，由右向左则为相应的逆喇曼过程. 若连续谱延伸到包含 ω_i 的低波数一侧，也可以观察到在 $\omega_i-\Omega_\mu$ 处吸收，伴随着发射 ω_i. 逆喇曼效应的实验方法有许多种，关键是要选择满足要求的连续谱光源，它在通过试样时必须与 ω_i 的激光脉冲在空间和时间

上重合．一般用摄谱仪以照相方法记录．

在相干反斯托克斯喇曼效应中，需有两个较强的相干光源 ω_{i1} 和 ω_{i2}，二者在分子介质中混频，则可得到 $\omega_3=\omega_{i1}+(\omega_{i1}-\omega_{i2})$ 的相干辐射．若固定 ω_{i1} 改变 ω_{i2}，如 $\omega_{i1}-\omega_{i2}=\Omega_\mu$，则 $\omega_3=\omega_i+\Omega_\mu$，形式上与反斯托克斯喇曼散射类似；但前者是类似于激光的相干辐射，后者是非相干光．相干反斯托克斯喇曼散射中辐射向 ω_3 的转换效率比正常喇曼散射中的转换效率要大几个数量级，且为高度准直的相干光束．实验装置按产生 ω_{i1} 和 ω_{i2} 的方法不同有许多种．一种典型的方法如下述．当 Nd:YAG 激光经倍频后产生 0.53μm 的绿色激光（ω_{i1}），绿激光抽运染料产生可调谐染料激光（ω_{i2}），这二束光以一定的夹角入射到试样中产生相干反斯托克斯辐射，经单色器分光（原则上也可不用分光）后进入光电探测系统．相干反斯托克斯喇曼散射光谱在化学和生物方面有广泛的应用，在固体方面可用来测量非线性极化率等．

非线性喇曼效应是一个非常广阔的领域，这里只做了很简略的介绍．

§7.4 布里渊散射

王华馥　王卫国

布里渊散射是布里渊（Brillouin）于 1922 年提出的，可以研究气体、液体和固体中的声学振动，但作为一种实用的研究手段，是在激光出现以后才发展起来的．布里渊散射也属于喇曼效应，即光在介质中受到各种元激发的非弹性散射，其频率变化表征了元激发的能量．与喇曼散射不同的是，在布里渊散射中是研究能量较小的元激发，如声学声子和磁振子等．

由布里渊散射实验可测出散射峰的频移、线宽及强度．由频移可直接算出声速，这是和用超声技术测量声速互补的方法，其特点是可测高频声学声子和高衰减的情况，试样比超声测量用的小得多．由声速可以算出弹性常数，由声速的变化可以得到关于声速的各向异性、弛豫过程和相变的信息．由线宽（需用高分辨装置）可以研究声衰减过程，这与非简谐性和结构弛豫等有关．根据强度的测量可以研究声子和电子态的耦合等．

本节主要围绕用布里渊散射研究固体中的声学声子的情况进行介绍．

7.4.1 基本原理

布里渊散射也是喇曼效应，因此 §7.3.1 中讨论过的光散射的理论说明在基本点上都适用于布里渊散射，但在具体表述上有些差异，这里只作一简单的说明．

设在固体中有一频率为 Ω，波矢为 $\boldsymbol{q}$ 的平面声波，其波长远大于晶格常数，因此可作为连续介质处理．小体积元的位移产生了应变，由于弹光效应导致介电常数 ε 的变化（$\varepsilon\rightarrow\varepsilon+\delta\varepsilon$），也就是折射率 n 的周期性变化．这相当于一个光学位相光栅，当频率为 ω_i，波矢为 $\boldsymbol{k}_i$ 的光入射时将发生偏转，同时光栅在移动，由于多普勒效应，光波频率也将发生变化．散射光的频率变为 ω_s，波矢为 $\boldsymbol{k}_s$．散射过程的运动学可由频率（能量）和波矢（动量）守恒得出：

$$\omega_s=\omega_i\pm\Omega, \tag{7.4.1}$$

$$\boldsymbol{k}_s=\boldsymbol{k}_i\pm\boldsymbol{q}, \tag{7.4.2}$$

十号代表吸收声子的过程(反斯托克斯散射)，一号代表产生声子的过程(斯托克斯散射). 由于介质中的光速 $c/n(\approx 10^8\ \mathrm{m/s})$比声速 $v(\approx 10^3\ \mathrm{m/s})$大 10^5，所以 $\Omega=qv\approx 10^{10}$ 远小于 $\omega_i=k_ic/n\approx 10^{15}$. 因此 $\omega_s\approx\omega_i$, $k_s\approx k_i$. 由图 7.4.1 可知，$\sin(\theta/2)=q/2k_s$，θ 为散射角. 由此得出布里渊频移为

$$\omega_s-\omega_i=\pm\Omega=\pm\frac{2\omega_i nv}{c}\sin\frac{\theta}{2}, \qquad (7.4.3)$$

由测得的频移可以求出声速 v. 由上式可大致估计布里渊频移小于 $1\mathrm{cm}^{-1}$，此值很小，因此需要分辨率 $\omega/\Delta\omega\geqslant 10^5$ 的谱仪，用法布里-珀罗干涉仪作为分光仪才能满足要求.

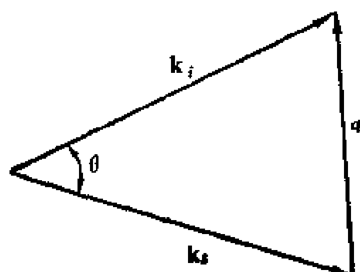


图 7.4.1

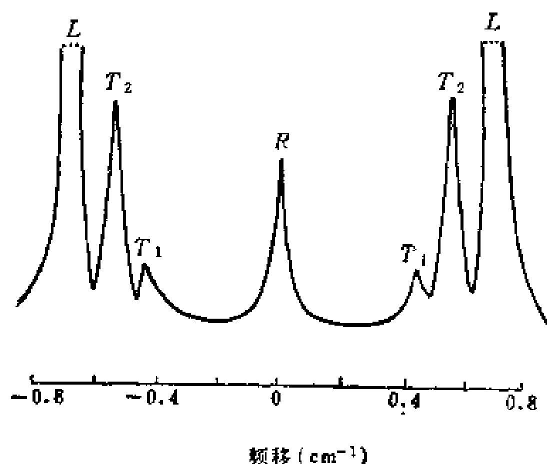


图 7.4.2 石英晶体的布里渊散射谱

对于气体和液体只有纵声波，因此在布里渊谱上只在瑞利峰的两侧出现斯托克斯峰和反斯托克斯峰各一个. 在固体的情况，有三个声学模(两个横声子模 TA 和一个纵声子模 LA)，对应的声速如果都不相同将出现三对布里渊散射峰. 图 7.4.2 为石英晶体的布里渊散射谱，R 表示瑞利散射峰. 当晶体很纯时瑞利峰较弱，但晶体不纯或不完整时瑞利峰会很强，有时会和布里渊峰交叠.

7.4.2 实验装置

由于布里渊散射的频移较小(10～100 GHz)，为了高精度地测定频移量和分辨线型，要求用分辨率高的法布里-珀罗(FP)干涉仪进行分光.

1. 法布里-珀罗干涉仪

FP 干涉仪是布里渊谱仪的主要部分，它由两片内表面镀膜的光学镜片组成(平整度不低于 $\lambda/100$). 一片可借侧面的三只螺旋调节倾斜度；另一片除了可沿轴向滑动外，还可用固定在镜片上的三块压电陶瓷作轴向扫描(0.5～1.0μm)，或者对镜片进行精细的倾斜度调节. 表面极平和保持精确平行是一台好的 FP 干涉仪的主要标志. 扫描的精度要求在 5Å 以下.

当准直光束垂直投射到 FP 干涉仪的镜面上时，只要波长 λ 和镜面间距 d 满足 $2d=m\lambda$(m 为干涉级次)，光束将得到最大传输，亮度几乎不变. 此刻光电倍增管 PM 接收到的则是一个亮的小光点. 如果光束中还有频率为 f_1 的成分，并且 FP 干涉仪的镜片之一在压电陶瓷的驱动下扫

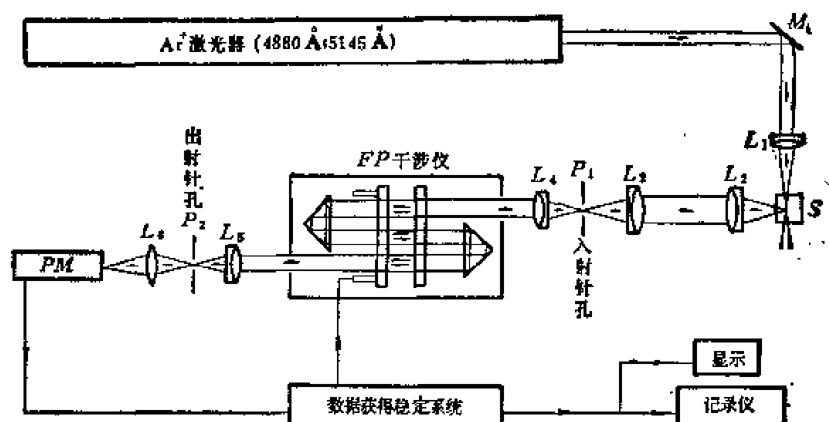


图 7.4.3 布里渊谱仪示意图

描，就得到按频率展开的周期性重复的谱图，如图 7.4.4 所示．现结合该图介绍 FP 干涉仪的三个参量．

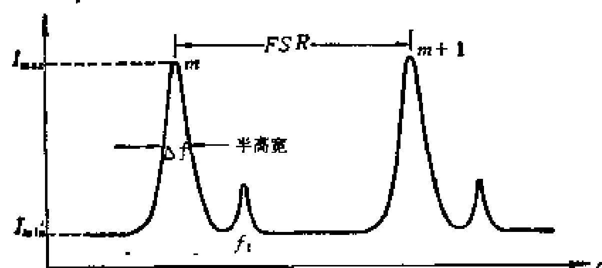


图 7.4.4 扫描干涉仪的透射曲线

锐度 $F_R=\pi\sqrt{R}/(1-R)$，R是镜片的反射率．显然 R 越接近于 1，光束在 FP 腔体内反射的次数也越多，即参与干涉的透射光束越多，则亮线越窄，锐度越大．对于 $R=0.95$ 的镜片，F_R 的计算值为 60，考虑到镜片平整度和吸收因素，一般也可以达到 50．

对比度 $C=I_{max}/I_{min}\approx 4F_R^2/\pi^2$，为透射光的极大值和极小值之比．一般单通对比度$C$ 为10^3，只适用于进行液体和透明材料的实验，这对非透明材料的背向散射显得不够，因为漫反射常常掩盖了低强度的频移信号．图 7.4.3 中为一台三通 FP 干涉仪，它利用两个直角棱镜，使光束三次通过干涉仪，总对比度可以提高．换一组棱镜可以做成五通，对比度C 可达到 10^9 以上．不过对于一般的实验三通已足够了．

自由谱区 FSR$=1/2d$(波数单位)，表征相邻两级透射极值之间相应的光谱间隔．不同的镜面间距 d 对应于不同的自由谱区 FSR，频率 f_1 在其中出现的位置也不同．FSR 还与 FP 干涉仪的分辨本领紧密相关，分辨宽度(半高宽)$=$FSR$/F_R$．锐度 F_R 对给定的干涉仪是一常数，所以可以靠增大镜面间距 d 来提高分辨本领，但这相应地减小了自由谱区，实验中要根据材料的性能和所研究的物理内容作出合理的选择．当间距 $d=0.220$ cm 时，自由谱区 FSR$\fallingdotseq 2.27\text{cm}^{-1}$，相应于 68.1GHz．

2．光源及光学系统

布里渊散射实验中，由于频移很小(3～30GHz)，所用激光谱线的有效半高宽应在1GHz以下. 光源一般采用氩离子激光(514.5nm，488.0nm，单模输出功率200mW～1W，稳定度优于3%)，也可用氪离子激光(647.1nm). 由于激光的增益曲线的半高宽较宽(Ar^+激光为8GHz)，须在谐振腔内加标准具使之单频化.

光学系统由几个透镜和针孔组成（参看图7.4.3). 激光经透镜L_1会聚在试样上. L_2为优质的相机镜头，收集散射光. 透镜L_3，针孔P_1和透镜L_4组成空间滤波器和准直器，对阻止杂散光进入谱仪和光束的准直起重要作用. 透射光经透镜L_5成象在针孔P_2上，最后进入光电倍增管PM. 除透镜L_6之外，都必须采用消色差，消球差性能良好的组合透镜；用一般的单透镜做不好布里渊散射实验.

干涉仪对针孔P_1直径ϕ的大小有所限制，$\phi \leqslant 2f_4(\lambda/F_R d)^{\frac{1}{2}}$，$F_R$和$d$分别为干涉仪的锐度和镜面间距，$f_4$为透镜$L_4$的焦距. 通常$\phi$取100μm，故防震台上不得放置仪器震源，支撑透镜和小孔的调节架要有自锁装置.

3. 装置的稳定性

FP干涉仪的锐度F_R也可以表示为$\frac{\lambda/2}{\Delta d}$，如果$F_R=50$，波长$\lambda=5000$Å，则透射峰的半高宽对应的扫描位移$\Delta d=50$Å. 布里渊散射的信息微弱，通常需要经过数千次的扫描累加，用多道存储装置累积连续扫描中的谱. 如何在扫描过程中保证优于5Å的稳定性，显得非常重要. 这个要求相当苛刻；否则任何微小的震动，温度的涨落，气氛的起伏等均足以引起谱线畸变，甚至做不出谱图.

首先要防震和让FP干涉仪工作在恒温盒中. 即使如此，环境条件和光源的微小变化仍能引起谱线的漂移和锐度的下降. 数据获得稳定系统的稳定功能显得至关重要，它提供一个反馈信息给FP干涉仪镜片上的压电陶瓷，不断地调整镜片间距和平行度，使系统保证在无漂移和锐度最佳状态下工作. 稳定的方法是在瑞利线中心峰的两侧选取一窄的频隙（约相当于多道存储装置中的10道，俗称窗口)，如图7.4.5中的三根竖线所示. 对于轴向漂移，是在每次扫描结束时，自动比较左半窗口和右半窗口内的计数值，同时发出一校正信号，对FP的扫描镜片作一微小的轴向校正，以保持二个半窗口内的计数相同，于是中心峰始终保证在原选定的道上. 对于锐度变差，是程序地比较窗口内的总计数值，并轮流地给扫描镜片一微小的旋转校正，以保持窗口内的总计数值一直处于最大值，即对应于锐度最佳.

当需要高分辨研究时，可以采用平面多通干涉仪和球面干涉仪的串接装置. 分辨本领达到10^8，对比度为10^{10}以上. 应用微机控制，保证系统能长时间稳定地工作[25].

7.4.3 实验方法

布里渊散射实验要求非常精心地调节实验装置，这需要通过实践不断积累经验. 下面简略地介绍此程序要点，供校正布里渊谱仪时参考.

1. 调节激光束与FP干涉仪共轴. 移去图7.4.3中干涉仪前除反射镜M_1以外的所有组件.

在样品S的位置上放置一块平面镜 M_2. 将激光调到mW数量级,防止损坏干涉仪镜面软膜.反复调节 M_1 和 M_2(分别用作水平和垂直调节),使激光束(可适当扩展些)的光点处于FP干涉仪入射孔的正中,并且使来自镜面的反射光束完全沿原入射路径返回激光器,这时激光束与干涉仪的光轴一致.

2. 将针孔 P_1 插入光路,调节其位置使其处于光束圆斑的正中,即处于光轴上. 针孔固定后,它与干涉仪之间的距离不再动.

3. 在针孔 P_1 前安置透镜 L_3,调节其位置使光束的会聚点消失在针孔 P_1 上,即光束完全通过针孔,此时能看到一个发散的均匀光斑对称地落在干涉仪的入射孔上.

4. 插入透镜 L_4,使光束成为平行光垂直投射在干涉仪的镜片上. 必须非常精确地调节这一步. 一个比较好的方法是在FP干涉仪入射孔前临时放置一块平面镜,调节 L_4 的轴向位置,使得数米外接收到的平面镜反射光斑的直径与平面镜上的相等;移去平面镜,如干涉仪镜片反射光的会聚点落在针孔的旁边,对透镜 L_4 再作相应的微调,使光点消失在针孔之中.

5. 调节FP干涉仪的镜片相互平行. 在单通后的光路上放置一张白卡纸,如果接收到的是一列光点(如同彗星尾),则说明二镜片的平行度甚差;调节三只端板螺旋,使出现等厚条纹,继续细心调节使条纹加宽,直到得到一亮度尽量均匀的光斑. 将白纸移至干涉仪的出射孔处,改变加在镜片压电陶瓷上的电压,作类似的精细调节,最终当光斑的亮度和均匀性接近入射光斑时,干涉仪二镜片的平行度达到最佳状态.

6. 调节透镜 L_5,针孔 P_2 和透镜 L_6,使光电倍增管接收到的信号最强.

7. 做标准试样的布里渊散射谱. 在平面镜 M_2 的位置上换上试样,一些散射截面大的透明材料,如液态的水和四氯化碳,固态的石英和聚合物等. 插入透镜 L_1,光源调至100mW,使光束聚焦在试样上. 安置透镜 L_2,为了使试样的散射体积正好处于 L_2 的焦点上,在 L_2 与 L_3 之间放置一块平面镜,用单筒望远镜观察镜面里散射体积的像(一根激光穿越试样的亮线),同时调节 L_2 的轴向位置,使之得到最清晰的象. 移去平面镜,观察针孔 P_1 附近出现的一根细而淡的散射体积的象,在垂直轴向的平面内调节 L_2,使其正好横跨在针孔上. 那消失在针孔上的小段,则携带着试样的丰富信息进入了FP干涉仪.

图7.4.5为从显示器上得到的聚合物PMMA的布里渊散射谱. 中央为瑞利线,两侧分别

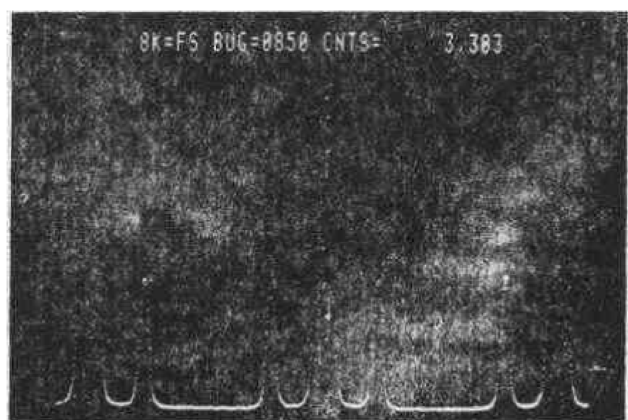


图7.4.5 PMMA材料的布里渊散射谱

为斯托克斯线和反斯托克斯线，左右为相邻级次的重复谱线.

使用标准试样，一方面是为了进一步调节谱仪，使其处于最佳状态；另一方面是为了定标. 自由谱区 FSR 的道数间隔和标准样品的谱线的频移道数可由仪器给出，则从标准样品的声速可定出每道所对应的频移量. 由此可以得出待测材料的谱线对应的准确频移量.

7.4.4 弹性常数的测定

在透明介电晶体中，布里渊光谱主要用于测定弹性常数 c_{iklm}. 在实验中可以从散射光的频移 $\omega_i-\omega_s$ 得到声子的频率 Ω，声子的波矢 $\boldsymbol{q}$ 则根据实验的几何配置由式 (7.4.2) 给出. 由式(7.4.3)可以求出声速 v.

关于声速 v 与弹性常数 c 的关系，在原理上比较简单，即 $\rho v=c$(ρ 为密度)，但由于弹性常数是一个四阶张量，与所测声波的方向有关，关系比较复杂. 关于晶体的弹性性质请参考 Nye[26] 或 Wooster[27]的著作，这里只作一扼要的介绍.

设将晶体作为弹性连续介质处理，则其振动的运动方程为

$$\rho \ddot{u}_i=c_{iklm}\frac{\partial^2 u_m}{\partial r_k \partial r_l} \quad (i,k,l,m=1,2,3 \text{ 或 } x,y,z), \tag{7.4.4}$$

其中 ρ 为晶体的密度，u_i 为位移 $\boldsymbol{u}$ 的 i 分量，c_{iklm} 为弹性常数，$\boldsymbol{r}$ 为位置坐标. 此式的平面波解为

$$u_i=u_i^0\exp[\pm\mathrm{i}(\omega t-\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{r})] \tag{7.4.5}$$

由于 $q^2=\omega^2/v^2$，令 q_k 为 $\boldsymbol{q}$ 的 k 分量，将上式代入式(7.4.4)，其有解的条件为

$$|c_{iklm}q_kq_l-\rho v^2\delta_{im}|=0, \tag{7.4.6}$$

由此式可解出 $v_i(i=1,2,3)$. 根据布里渊散射测出的 v_i 可得出相应的弹性常数 c_{iklm}.

在具体的实验中，首先要知道所测晶体所属的点群，查出[26,27]该点群的晶体的不等于零的弹性常数和独立的弹性常数的数目及与某一弹性常数有关的声波传播方向和偏振方向. 据此可定出入射光和散射光的方向及偏振方向. 对于光学各向同性的晶体，比较容易求出散射实验的几何配置，对于单轴或双轴晶体则相当复杂. 表 7.4.1 给出了测定立方晶系晶体的弹性常数在直角散射 ($\theta=90°$)情况下的散射几何条件，其它晶系的可由文献[28]查出.

在根据式(7.4.3)求声速时要知道所用激光波长下晶体的折射率 n，如果要测声速与温度的关系，则也要考虑到折射率随温度的变化。在根据式(7.4.6)的解求弹性常数时则需要知道晶体的密度 ρ，也要考虑到密度随温度的变化.

布里渊散射所用的晶体试样不需要很大，但为了操作方便也不能太小，几个毫米立方的晶体即可. 切割晶体时要考虑到声波传播方向和晶体折射率的各向异性，有利于求与所需的弹性常数有关的声速. 测量对称轴方向的声速时，由于偏离轴向的影响不大，切割精度为数度，但测其它方向的声速时则要求较高的精度. 为了减少杂散光，晶体表面要研磨抛光.

下面介绍用布里渊散射方法测定金刚石的弹性常数的情况. 金刚石为立方晶体，具有较高的弹性常数. 根据表 7.4.1，要测定弹性常数 c_{11}(简化下标，相当于c_{1111})，可测[100]方向的纵声

表 7.4.1　直角散射测量立方晶系弹性常数的散射几何条件

弹性常数	声波类型	声波方向	入射光		散射光	
			入射方向	偏振方向	散射方向	偏振方向
c_{11}	纵波	[100]	$[\bar{1}10]$	[001]	[110]	[001]
		[100]	$[\bar{1}10]$	[110]	[110]	$[1\bar{1}0]$
		[100]	$[\bar{1}0\bar{1}]$	[010]	$[1\bar{1}0]$	[010]
		[100]	$[\bar{1}0\bar{1}]$	$[\bar{1}01]$	$[1\bar{1}0]$	[101]
c_{44}	横波	[100]	$[\bar{1}10]$	[001]	[110]	$[1\bar{1}0]$
		[100]	$[\bar{1}10]$	[110]	[110]	[001]
		[100]	$[\bar{1}0\bar{1}]$	[010]	$[10\bar{1}]$	[101]
		[100]	$[\bar{1}0\bar{1}]$	$[\bar{1}01]$	$[10\bar{1}]$	[010]
		[110]	$[\bar{1}00]$	[001]	[010]	[100]
		[110]	$[\bar{1}00]$	[010]	[010]	[001]
$\frac{1}{2}(c_{11}+c_{12})+c_{44}$	纵波	[110]	$[\bar{1}00]$	[001]	[010]	[001]
		[110]	$[\bar{1}00]$	[010]	[010]	[100]
$\frac{1}{2}(c_{11}-c_{12})$	横波	[110]	$[\bar{1}00]$	[001]	[010]	[100]
		[110]	$[\bar{1}00]$	[010]	[010]	[001]

波速度,其散射几何配置(I)为:入射光的方向为$[\bar{1}10]$,偏转方向为[001];散射光的方向为[110],偏振方向为[001]. 测定$c_{44}(c_{2323})$时,可测[100]方向的横声波速度,其几何配置(II)按上述顺序为:$[\bar{1}10]$,[001];[110],$[1\bar{1}0]$. 图 7.4.6 是用氩离子激光 488.0nm 为激发光的布里渊散射

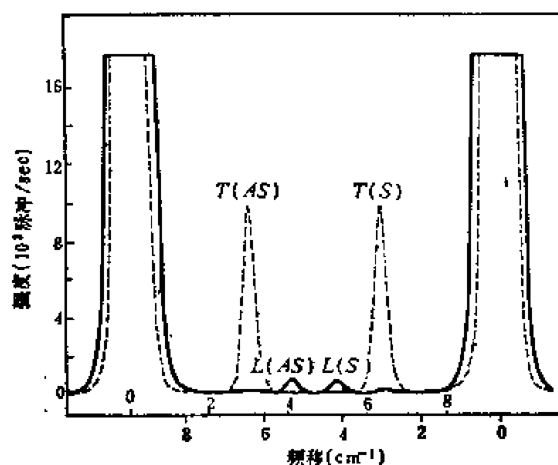


图 7.4.6　金刚石的布里渊谱[29]。实线为几何配置 I 的结果,点线为几何配置 II 的结果

光谱图;实线和点线分别为几何配置 I 和 II 的结果,T 为横声学声子,是二重简并的,L 为纵声学声子,括号内的 S 和 AS 分别表示斯托克斯和反斯托克斯散射. 用其它的几何配置可求$(c_{11}-c_{12})/2$. 由这些数据得到的结果[29]列于表 7.4.2,为了比较也列出了超声方法得到的结果,两种方法得到的数据是很相近的.

表 7.4.2　金刚石的弹性常数($10^{11}N/m^2$)

方　法	c_{11}	c_{12}	c_{44}
布里渊散射 23°C	10.764 ±0.002	1.252 ±0.023	5.774 ±0.014
超声脉冲 25°C	10.79 ±0.05	1.24 ±0.05	5.78 ±0.02

7.4.5　应用

布里渊散射主要用于研究固体的弹性性质及其变化. 固体在相变时由于结构的变化弹性常数将发生变化，这将反映在声速的变化上. 对于二级结构相变，在临近相变点时晶格畸变是逐渐发生的,这相当于声子传播产生的畸变,某些弹性常数或其线性组合趋于软化，相应的声速趋于零，这种声子称为软模. 用布里渊散射可以研究声学声子软化所驱动的结构相变.

在压电半导体中(CdS,ZnO 等),声波和载流子有比较强的耦合，称为声电效应. 声波的应力场通过压电效应产生一交变电场,载流子在屏蔽此电场时形成载流子浓度的调制,此屏蔽电场反过来又影响声波. 布里渊散射是研究此现象的有力工具.

在铁磁物质中的元激发为磁振子或自旋波，在典型的磁场数千 Oe 下自旋波的频率为 10～100GHz,其色散关系可以用布里渊散射进行研究.

参考书目

紫外及可见光谱

B. O. Seraphin (eds.), *Optical Properties of Solids——New Developments*, North-Holland Publishing Company, 1976.

固体光学性质新发展的专著,由各方面的专家写成的评述性文献,内容比较全面.

F. Abelés (eds.), *Optical Properties of Solids*, North-Holland Publishing Company, 1972.

固体光学性质综述性文集,涉及光子与电子、声子、缺陷和各种元激发的相互作用,以及调制、光电子发射和外加磁场等技术的应用。

红外光谱、喇曼光谱和布里渊光谱

W. Hayes and R. London, *Scattering of Light by Crystals*, John Wiley & Sons, 1978.

光散射的权威性的教科书,理论严谨简明,除晶格振动的喇曼散射外，还有磁振子散射、电子散射和布里渊散射.

H. Poulet and J. P. Mathieu, *Vibration Spectra and Symmetry of Crystals*, Translated by A. Simievicic, Gordon and Breach, 1976.

本书为法文原著的英译本,详细讲述了喇曼光谱和红外光谱的群论分析.

M. Cardona, G. Güntherodt (eds.), *Light Scattering in Solids*, I, II, III, IV, *Topics in Appl. Phys.*, Vol 8, 50, 51, 54, Springer, 1975, 1981, 1982, 1984.

光散射新发展的四卷集专著,由各方面的专家写成,侧重在半导体和各种新材料的光散射研究.

参考文献

[1] W. G. Spitzer and H. Y. Fan, *Phys. Rev.*, **106** (1957), 882.

[2] D. Brust, *Phys. Rev.*, 134 (1964), A1337.

[3] J. C. Philips, *Phys. Rev.*, 104 (1956), 1263.

[4] F. Stern, *Solid State Phystics*, Vol. 15, Academic Press, New York and London, (1963), p. 338-340.

[5] W. Kaye, D. Barker and R. Marasco, 1979 *Pittsburgh Conference*, Cleveland, Ohio, March 5 to 9, 1979, Paper No. 103.

[6] D. Barker and W. Kaye, 1980 *Pittsburgh Conference*, Atlantic City, N. J., March 10-14, 1980 Paper No. 740.

[7] D. E. Aspnes and N. Bottka, *Semiconductors and Semimetals*, Vol. 9, Academic Press, New York (1972), p. 457.

[8] D. E. Aspnes, *Surface Sci.*, **37** (1973), 418.
Phys. Rev., **B10** (1974), 4428.

[9] B. O. Seraphin, *Semiconductors and Semimetals*, Vol. 9, Academic Press, New York, (1972), p. 32.

[10] M. Cardona, K. L. Shaklee and F. H. Pollak, *Phys. Rev.*, **154** (1967), 696.

[11] Чжан Гуан-инь, ФТТ, **4** (1962), 880.

[12] R. G. Greenler, *J. Chem. Phys.*, **44** (1966), 310.

[13] D. E. Aspnes and A. A. Studna, *Appl. Opt.*, **14** (1975) 220.

[14] N. Tani and H. Yamada, *Surface Sci.*, **119** (1982), 266.

[15] A. C. Tam, *Ultrasensitive Laser Spectroscopy*, Academic Press, (1983), Chapt. 1.

[16] W. G. Spitzer and D. A. Kleinman, *Phys. Rev.*, 121 (1961), 1324.

[17] A. S. Barker, Jr., *Phys. Rev.*, **136** (1964), A1290.

[18] B. Szigeti, *Proc. Roy. Soc.*, A **204** (1950), 51.

[19] G. Picus, E. Burstein, B. W. Henvis and M. Hass *J. Phys. Chem. Solids*, **8** (1959), 282.

[20] V. C. Farmer, *The Infrared Spectra of Minerals*.
中译本:《矿物的红外光谱》,和育浦等译,科学出版社,1982.

[21] A. Otto, *Z. Physik*, **216** (1968), 398.

[22] H. Born and K. Huang, *Dynamical Theory of Crystal Lattices*, Clarendon Press, (1954).

[23] R. Loudon, *Advance in Physics*, **13** (1964), 423.

[24] S. P. S. Porto, P. A. Fleury and T. C. Damen, *Phys. Rev.*, **154** (1967), 522.

[25] R. Vacher, H. Sussner and M. v. Schickfus, *Rev. Sci. Instrum.*, **51** (1980), 288.

[26] J. F. Nye, *Physical Properties of Crystals*, Clarendon Press, Oxford, (1957).

[27] W. A. Wooster, *Tensor and Group Theory for the Physical Properties of Crystals*, Clarendon Press, Oxford, (1973).

[28] R. Vacher and L. Boyer, *Phys. Rev.*, **6** (1972), 639.

[29] M. H. Grimsditch and A. K. Ramdas, *Phys. Rev.*, **B11** (1975) 3139.

第八章 发光光谱

林振金 杨锡震

（北京师范大学物理系）

发光是物体内部将以某种方式吸收的能量转化为光辐射的过程，它区别于热辐射，是一种非平衡辐射；又与反射、散射和韧致辐射等不同，其特点是辐射期间较长，即外界激发停止后，发光可以延续较长时期（10^{-11}s 以上），而反射、散射和韧致辐射的辐射期间在 10^{-14}s 以下.

在现代技术中，固体发光在光源、显示、光电子学器件和辐射探测器等方面都有广泛的应用. 在物理研究中，发光光谱是研究固体中电子状态、电子跃迁过程以及电子-晶格相互作用等物理问题的一种常用方法. 本章着重介绍光致发光谱，还介绍电致发光、阴极荧光谱、时间分辨谱和外场扰动下的发光谱等实验原理和方法.

§8.1 光致发光谱

本节将讨论固体材料在可见光或近紫外光激发下发光的不同机制，相应的光谱特点及实验方法. 对在光致发光(PL)基础上发展起来的光致发光激发谱(PLE)和淬灭谱(PLQ)方法，也将作一简单介绍.

8.1.1 基本原理

设一系统的能级结构如图 8.1.1 所示. E_0为基态能量，E_1～E_6 为激发态. 受到激发后，若系统从能级 E_0 跃迁到 E_5，由于从 E_2 到 E_5 能级间相距很近，可通过非辐射性级联过程发射声子，由 E_5 能级降到 E_2 能级. 从 E_2 到E_1 或 E_0 的能级间距较大，则可能通过发射光子的辐射性跃迁来完成，这时就可观测到发光. 在这种情况下发射的光子能量分别为

$$h\nu_1 = E_2 - E_1$$

和

$$h\nu_2 = E_2 - E_0$$

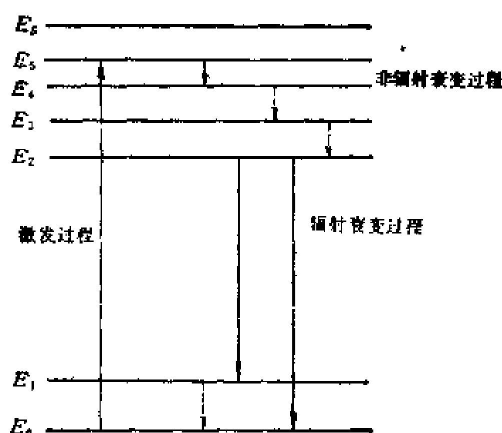


图 8.1.1 激发和发光过程示意图

影响辐射跃迁过程的不仅是该过程的初态和末态的能级位置及其性质，在激发过程中涉及的其它能级以及有关的非辐射过程也常对辐射跃迁过程有不同程度的影响.

进行辐射跃迁过程的实体即是发光中心. 若发光过程从吸收激发能量到发射光子都在一个

中心的内部进行，则该发光中心称为分立发光中心．分立发光中心和晶格没有紧密的联系，这种中心内的电子即使处于激发态也不离开中心．若作为发光中心的离子的外壳层电子受晶体场的作用很强，以致在被激发后可以进入导带（或空穴被激发进入价带），被激发了的载流子重新复合而发光叫做复合发光．分立中心的发光光谱主要决定于发光中心本身的能级结构，复合发光的发光光谱则主要决定于主晶格结构，当然发光中心本身也有一定影响．

1．发光机制

由三价稀土离子激活的发光材料的发光是典型的分立中心发光．这类离子的电子态结构的共同点是在满壳层5s和5p内部有一不满的4f壳层．正是4f电子激发态和基态之间的跃迁引起发光．由于5s和5p满壳层的屏蔽，4f电子受周围主晶格离子的影响很小，故形成分立的发光中心．不过由于晶体场的影响，稀土离子能级的某些简并性消除，能级发生劈裂，能级间跃迁的选择定则也可能发生改变，从而使处于固体中的稀土离子的发光谱与自由的同种离子的发光谱相比，其谱线数目、波长分布以及强度都会有所改变．这类改变可以由晶体场理论作出解释[1]．当人们对稀土离子的能级结构有了详细了解以后，由实测发光谱及其性质可推断出该离子在晶体中所处的位置及周围格点上离子的情况．图8.1.2是Nd^{3+}在$Y_3Al_5O_{12}$中的发光光谱和能级结构．3d过渡族金属离子比稀土离子受晶体场的影响要大一些，晶体场理论对这类离子的应用也取得了相当的成功．

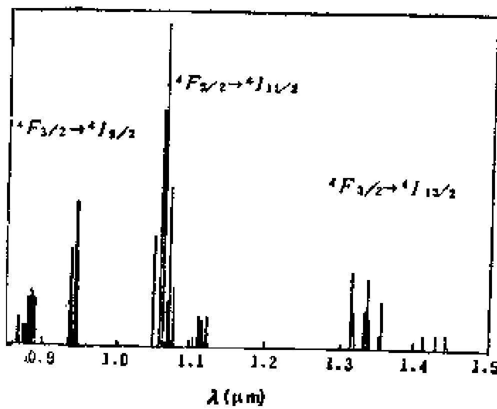


图8.1.2 $Y_3Al_5O_{12}$中Nd^{3+}的发光谱和能级结构

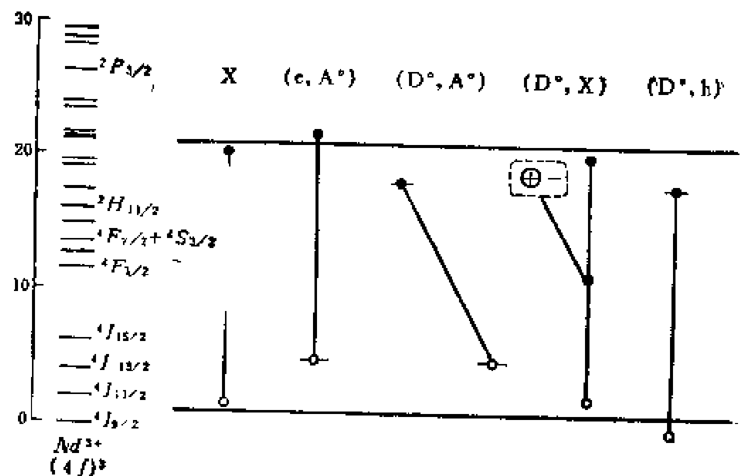


图8.1.3 复合发光过程及其符号

常见的半导体中几种复合发光过程如图8.1.3所示：自由激子复合(X)；导带电子-中性受主复合(e,A^0)；施主-受主对复合(D^0,A^0)；束缚于中性施主上的激子复合(D^0,X)；中性施主-价带空穴复合(D^0,h)．另外，束缚于中性受主、电离施主或受主上的和等电子杂质上的束缚激子复合也会引起发光．

2．辐射复合和非辐射复合

上述各种复合过程，可能以辐射复合的形式进行，也可能以非辐射复合的形式进行．最常见的非辐射复合机制有两种：Auger过程和多声子过程．前一种过程中电子跃迁释放的能量传递

给另一载流子，使之跃迁到高能态而不发光．这种过程一般在载流子浓度很高的情况下才是重要的．后一种过程中，电子跃迁所失去的能量以发射多个声子的形式传给晶格．对于多声子复合过程，黄昆等在1950年对F心的光吸收和非辐射跃迁的研究中提出的处理电子-晶格相互作用问题的半经典理论[2]，至今仍是解决这类问题的理论基础．随着半导体光电子学器件的发展，这类问题的重要性逐渐为人们所认识，这一领域内的研究也大为活跃，黄昆本人近年来又在这方面继续做了一些有价值的工作[3]．

关于电子-空穴的复合能否以辐射复合形式完成，首先决定于这种跃迁的几率．

当吸收一个光子$h\nu$，某发光中心内电子由i态跃迁到f态的几率

$$P_{if}=\frac{2\pi}{\hbar}|V_{if}|^2\delta(E_f-E_i-h\nu), \tag{8.1.1}$$

式中E_i和E_f分别为i，f态的能量，$V_{if}=\langle f|V|i\rangle$为跃迁矩阵元，式中$V$表示中心与辐射相互作用能的算符．对于电偶极跃迁，$V=\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{E}$，$\boldsymbol{p}=\sum_i e_i\boldsymbol{r}_i$，$\boldsymbol{p}$为电偶极矩算符，$\boldsymbol{E}$为辐射场的电场强度．对于磁偶极跃迁，$V=\boldsymbol{\mu}\cdot\boldsymbol{B}$，$\boldsymbol{\mu}$为磁偶极矩算符，$\boldsymbol{B}$为辐射场的磁感应强度．一般而言，磁偶极过程比电偶极过程弱得多．

由群论讨论可知，对于矩阵元$M=\langle\psi_i^m|V_a^b|\psi_j^n\rangle$，其中函数$\psi_i^m$，$\psi_j^n$和算符$V_a^b$分别按对称群的第$m$，$n$和$b$个不可约表示的第$i$，$j$和$a$行变换；若不可约表示$m$和$b$直积的约化中不包含$n$，则$M=0$．在电偶极跃迁情况下，$\psi_i^m$和$\psi_j^n$分别为终态和初态的波函数，$V_a^b$为电偶极矩算符，后者按$x,y,z$变换；故除非直积$m\otimes b$的约化中包含有一个$x,y$或$z$按其变换的不可约表示，否则跃迁矩阵元为零，即跃迁将不能发生．对于具体系统应用此原理，考虑到相应的对称群及波函数的对称值，即可写出该系统的具体选择定则．对于磁偶极跃迁或其它更高级电、磁极矩跃迁，也可作类似的讨论，得出相应的选择定则．

在固体发光过程中，电子-晶格相互作用常常有明显的影响，目前了解得较多的是与束缚在杂质缺陷能级上的电子参与的跃迁有关的问题．在束缚电子的杂质离子附近，主晶格离子（实）的平衡位置与束缚电子所处的状态有关，电子状态不同，电子云不同，影响所及的周围主晶格离子的平衡位置也因之而不同．当电子由状态g跃迁到状态e时，由于离子和电子质量差异颇大，忽略电子波函数对晶格坐标的依赖性(Franck-Condon原理)，并对杂质势采用简谐近似，可以证明[4]：当电子处于第j个电子态中时系统的总能量为

$$\mathscr{E}_j(Q)=E_j(0)+\frac{1}{2}\mathscr{K}_jQ^2, \tag{8.1.2}$$

其中$E_j(0)$为晶格坐标$Q=0$，即处于其平衡位置时电子的能量．$\mathscr{K}_j$为力常数，对于不同的电子态，$\mathscr{K}_j$一般是不同的．据此可以画出如图8.1.4所示的位形坐标图，这是在讨论与电子-晶格相互作用有关的现象时一种很有用的工具．图中纵坐标表示系统的总能量，包括电子能量、离子势能及它们之间的相互作用能．横坐标表示周围离子的"位形"，即Q，在多数情况下它并不是具体指某一个离子的位置，而是指周围所涉及的若干个离子整体的空间配置．竖直线AB则表示离

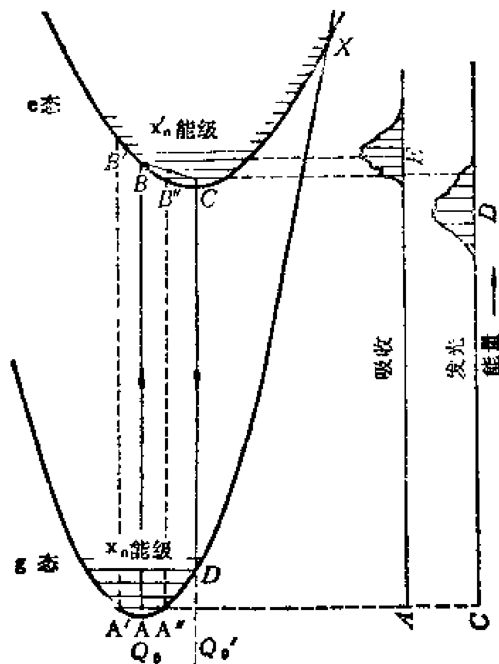


图 8.1.4 位形坐标图

子处于电子 g 态对应的平衡位置时，系统吸收一个光子 $h\nu_1$ 电子向 e 态跃迁的过程. AB 为竖直线，正是 Franck-Condon 原理的反映. 当电子跃迁到 e 态后，周围离子要调整其位形，最后达到一新的平衡点 C. 在此过程中，电子把一部分能量交给了晶格，即发射了若干个声子. 与此相似，当电子由 e 态跃迁回到 g 态时，一种可能的途径是沿图中 C→D→A 的过程，即由 C→D 发射一光子 $h\nu_2$，继而在 D→A 过程中又将一部分能量散发给晶格. 显然，$h\nu_2<h\nu_1$，即发射光谱线位于吸收光谱线的低能侧，这就是斯托克斯定律. 差值 $h\nu_1-h\nu_2$ 称为斯托克斯位移. 图中右侧示出了这种情形. 若系统处于电子态 e 时，离子的热振动足够强，以致在位形坐标图中反映这种振动振幅的水平线可以达到上下二曲线的交点 X，则电子由 e 态回到 g 态可以不发射光子，这就是前面提到过的多声子无辐射复合过程. 设 ΔE 为 X, C 两点的能量差，则离子在热振动中获得能量 ΔE 的几率 $\propto e^{-\frac{\Delta E}{kT}}$，因而多声子无辐射跃迁过程发生的几率随温度升高而指数式增加.

3. 谱形分析

在图 8.1.4 中与 A'A″ 平行的一组水平线分别表示在电子的 g 态时，晶格振动的能量本征值 $E_{m,g}=\left(m+\frac{1}{2}\right)\hbar\omega_g$，($m=1,2,\cdots$) 相应的本征函数为 $\eta_{g,m}$. 实际上，由 g 态到 e 态吸收（或放出）光子能量 $h\nu$ 的光跃迁不仅有 m 和 m' 两个振动态参与，而包括各种满足能量守恒要求的不同的 m, m' 振动态参与的跃迁组合，所以总跃迁几率

$$P\propto e^2|\langle\psi_g|r|\psi_e\rangle|^2\sum_m f_m\sum_{m'}|\langle\eta_{g,m}|\eta_{e,m'}\rangle|^2$$

$$\cdot\ \delta\left[E_0+\left(m+\frac{1}{2}\right)\hbar\omega_g-\left(m'+\frac{1}{2}\right)\hbar\omega_e-h\nu\right], \tag{8.1.3}$$

式中 f_m 为第 m 个振动能级的占有数. 在最简单的模型中,取 $\mathscr{K}_e=\mathscr{K}_g=\mathscr{K}$,且假定两个电子态中的晶格振动频率相同,$\omega_g=\omega_e=\omega$,引入无量纲的 Huang-Rhys 因子

$$S=\frac{1}{2}\mathscr{K}Q_0^2/\hbar\omega, \tag{8.1.4}$$

则可得到

$$\langle\eta_{g,m}|\eta_{e,m'}\rangle=e^{-\frac{S}{2}}\left(\frac{m!}{m'!}\right)^{\frac{1}{2}}S^{(m'-m)/2}L_m^{m'-m}(S)\quad, \tag{8.1.5}$$

其中 $L_m^{m'-m}(S)$ 是缔合拉盖尔多项式. 在低温极限,仅最低的($m=0$)振动能级被明显地占据,则

$$|\langle\eta_{g,0}|\eta_{e,m'}\rangle|^2=e^{-S}S^{m'}/m'! \tag{8.1.6}$$

Huang-Rhys 因子 S 是电子-晶格耦合强度的一个量度,耦合越强,S 值越大. 由其定义(8.1.4)式可以看出,S 可以被看作是参与光跃迁的平均声子($\hbar\omega$) 的数目. 在位形坐标图 8.1.4 中的垂直距离 $\overline{BC}=S\hbar\omega$. S 不同,晶格振动对发光(或吸收) 谱形的影响也不同. 图 8.1.5 画出了三个不同 S 值时的吸收光谱线形,其中 $S=0.3$ 相应于弱耦合情形, 零声子线在光谱中占支配地位,不同声子伴线之间相隔 $\hbar\omega$,且其强度随 m' 的增大而迅速减小. 随着耦合强度增加($S=2.0$),零声子线的相对强度降低, 强度极大的谱线移向相当于 $m'=S$ 的能量位置. 当 $S\gg1$ 时($S=20.0$),即强耦合情形时, 晶格振动使光谱接近一个与高斯分布相似的钟形谱带. 事实上,可能有不同能量的声子参与,使光谱成为一个形状更为复杂的平滑的宽带,称为声子边带.

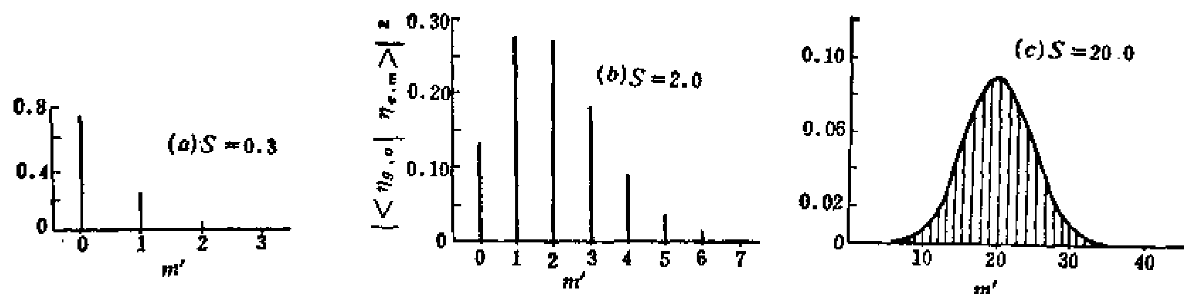


图 8.1.5 不同 S 值的光谱线形

电子-晶格振动耦合对吸收谱和发光谱都有影响. 在吸收谱中,声子伴线(或边带)出现在零声子线的高能侧; 在发光谱中则出现于低能侧. 由于声子边带的峰出现于相当 $m'=S$ 的能量位置,故斯托克斯位移 $2d_{FC}=2S\hbar\omega$,其中 d_{FC} 称为 Franck-Condon 能量. 对于 $T>0$ 情形, 在电子态 g 中,较高的振动态 $m\neq0$ 可以被占据,则像 $|g,m\rangle\to|e,m'\rangle$ 之类的跃迁可以发生,其结果是使声子边带(或伴线)加宽.

8.1.2 实验装置

发光测量一般使用的是组合式通用设备, 本节将对其中几个主要组成部份作一简单介绍.

1. 光源

发光光谱测量需要单色性好的光源, 而激发谱的测量则要求在所需能量范围内具有较平滑

的连续光谱的光源.

白炽灯可以产生很好的连续谱,但贫于紫外成分,所以很少用于波长低于450nm的情形.汞灯和氙灯是常用的两种具有线状谱的光源;汞灯有高压的和低压的,低压汞灯线状谱较锐,高压汞灯工作在高温高压下,原子谱线展的较宽;但作为紫外光源,二者共同的缺点是在可见光区和红外区有较大的输出.另一种常见的紫外光源是氘灯,虽然它的光强度较低,但具有很好的紫外连续谱,且可见光成份很少.

和经典光源相比,激光具有强度大、会聚性、单色性好而噪声低等优点.常用的连续工作气体激光器有氦氖激光器、氩离子激光器和氮分子激光器等,国内都有商品.固体激光器则有红宝石激光器、半导体激光器(如GaAs-GaAlAs)等.表8.1.1给出常见光源及其波长范围.

表8.1.1 光致发光用光源

光源	波长范围(nm)	功率	注释
碘钨灯	可见光区和红外区	150W	
汞灯	紫外区和可见光区	100～200W	
氙灯	可见光区	200W	
氘灯	紫外区	20W	
GaAs LED	930～940	200mW	
GaAs 激光器	837.0～905.0	1W	
氦-氖激光器	632.8	100mW	
氩激光器	514.5,488.0和457.9之间的线	50～700mW	可用腔内棱镜选择波长
氪激光器	647.1,520.8和476.2之间的线	30～200mW	
氮激光器	337.1和540.1	100,10kW	每秒100次脉冲
染料激光器	430到660可调	为氩激光器功率的15～20%	

2. 单色仪和滤光片

单色仪是用来把激发光源的多色光变成单色光,或者将样品所发出的宽谱带分解成单色成份,以便获得其发光光谱.常用的单色仪依其中的色散元件不同,有棱镜单色仪和衍射光栅单色仪。

色散分辨率和光通量透过能力是单色仪性能的两个重要指标.前者决定了单色仪输出光的单色性,而后者则表示光通过单色仪时的光强损失.一般说来,光栅单色仪与相同尺寸的棱镜单色仪相比,有较高的光通量透过能力,但有时出现多级衍射谱线的问题.棱镜单色仪透光能力较弱,但有杂散光低的优点,不出现多级谱线等.对于同一单色仪,在宽带或连续谱测量中,增大光缝宽度,可以增大光强,但同时引起分辨率降低.

滤光片是最简单而有效地产生单色光或一定宽度的辐射带的光学元件,使用不同的滤光片可形成很窄(<1nm)的或很宽(～100nm)的带通.好的滤光片峰值波长透过率可达80%以上.选择合适的滤光片还可以消除光栅单色仪多级谱线对测量光谱的干扰.滤光片价格低廉,使用方便,但不如单色仪更便于波长的选择.

3. 信号接收设备

信号接收设备包括光探测器、信号放大(或恢复)器和记录仪.

光探测器的作用是将光信号转变为电信号，它常常是发光测量中很重要的一个环节，因为它的检测波长范围、响应时间或信噪比可能成为对测量精确性的限制性因素. 在可见光和近红外波段，常用的光探测器是光电倍增管和硫化铅红外探测器. 可根据具体需要和条件选择合适的种类和型号. 几种有代表性的光探测器的光谱响应曲线示于图 8.1.6 中. 显然，任何一个较宽的实测光谱，都将受到探测器(以及单色仪等) 的光谱响应的影响. 因此要注意对实测光谱进行校正.

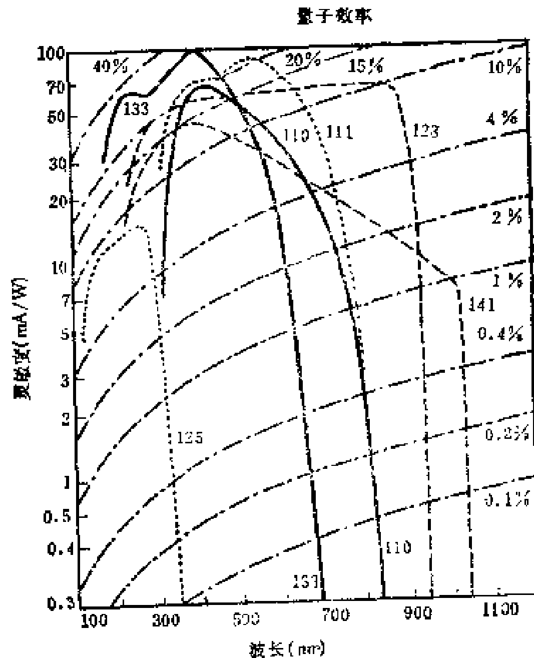


图 8.1.6　几种光探测器的光谱响应曲线
110 为(S 20 型)光电倍增管，111 为(多种碱金属型)，125 为(CsTe)，128 为(GaAs)，133 为(双碱金属型)，141 为(GaInAs)

由光探测器输出的电信号一般很微弱，需要由信号放大器进行放大，然后才能推动记录仪. 常用的信号放大器有测量放大器(选频放大器)和锁相放大器. 后者使用锁相技术，从而大大提高了信噪比.

4. 低温恒温器

低温下进行的发光测量，常可得到谱线窄而强度大的光谱，从而给出更多的信息，这就需要将样品放入一光学测量用低温恒温器内. 图 8.1.7(*a*) 为一简易的玻璃液氮杜瓦瓶，在瓶壁金属镀层上开有合适的窗口，以便激发光射入和样品所发射光束的射出. 图 8.1.7(*b*) 是与之配用的简易样品架的示意图. 支撑杆 A 要用不锈钢管或德银等低热导率材料制成，以减少冷耗. 样品台B 为六角形，以便一次装入多个样品. 使用时将样品用万能胶粘在台上即可. 若使用金属制的连续流式光学测量用低温恒温器，则更便于温度的调节. 如在液氦温度进行发光测量，则要使用专用的光学低温恒温器.

为了提高发光信号的强度，在测量前要对样品进行处理，如抛光、腐蚀、清洗等，这种处理有时是非常必要的.

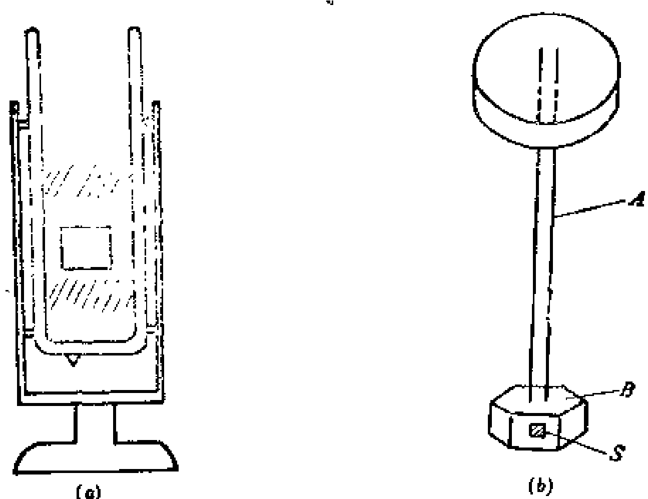


图 8.1.7　低温恒温器(a)及其样品架(b)示意图

8.1.3.　实验方法

1. 光致发光谱(PL 谱)

光致发光谱测量用的基本实验装置配置如图 8.1.8，其中 E 为激发光源，视具体要求和现有条件可选用汞灯、氙灯或波长合适的激光器；必要时可附加单色仪或滤光片以改善光源的单色

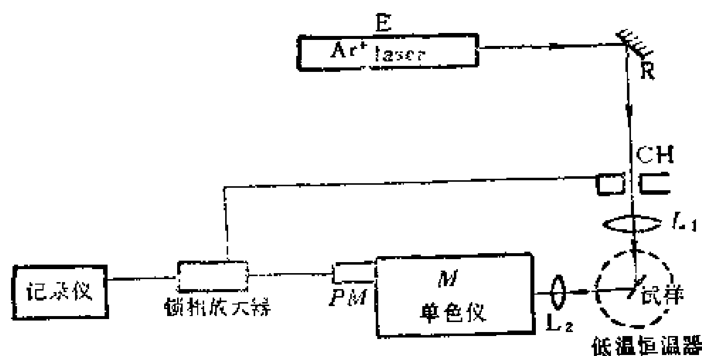


图 8.1.8　光致发光实验装置示意图

性. R 为光路系统中的反射镜，L_1，L_2 为聚光透镜，透镜材料的选择要考虑其截止波长. M 为单色仪，C 为低温恒温器，CH 为与锁相放大器配用的斩波器. 为了得到尽可能大的信号，要仔细调整光路系统，使试样发射的光束聚焦于单色仪的入射光缝上，而使样品反射的激发光束偏离光缝. 在 X-Y 记录仪上，Y 轴记录的是经由光电倍增管检测，锁相放大器放大的光强信号；X 轴上记录的是单色仪进行波长扫描时的波长(或波数)读数. 将记录的实测曲线，经对系统的光谱响应校正后，即得出试样的 PL 谱.

图 8.1.9 为紫外光激发得到的 ZnSe 的各种发光成份的组合光谱. 其中出现在最高能端的弱的宽带 X 为自由激子带，强的锐线 I_1，I_2 为束缚激子线，随后是自由电子-束缚空穴线 (e, A°) 和 D-A 对线系的宽带(D°, A°)，谱中能量最低的区域出现另一个 D-A 对宽带，图中标为(D°,

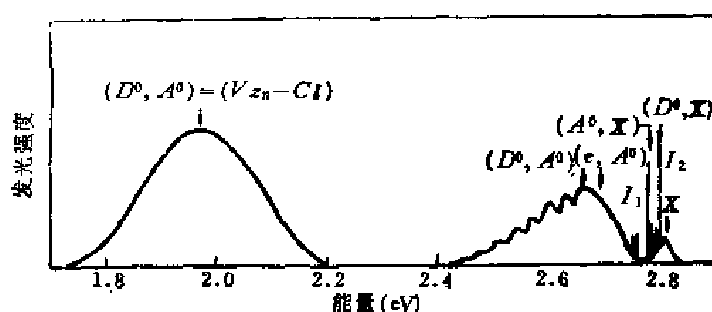


图 8.1.9 ZnSe 的不同发光成份的组合发光谱

$A^0)=(V_{Zn}-Cl)$. 对于一种确定的材料,哪些辐射成份明显地出现于 PL 谱中,取决于有关的发光中心浓度、辐射跃迁几率以及实验条件(温度和激发强度等). 如在 1.6 K用紫外光源 50mW 聚焦激发,在 ZnSe 的 PL 谱中可以看到束缚激子线和 In−Li 杂质(D^0, A^0)对带 Q_0, Q_1, Q_2,见图 8.1.10(a);而用 5mW 弱激发,则只有 Q_0、Q_1、Q_2 带,如图 8.1.10(b).

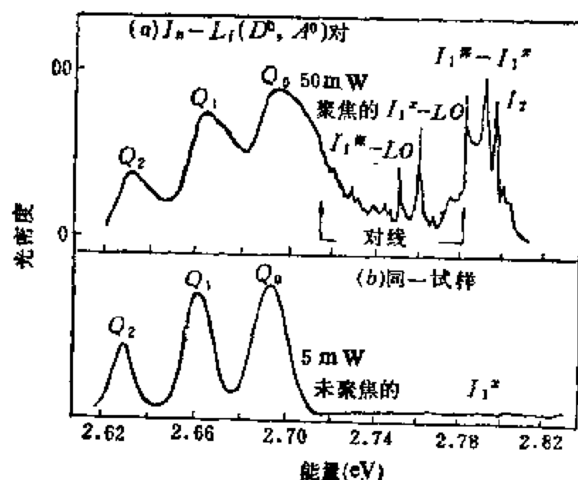


图 8.1.10 不同激发条件下的 ZnSe 发光谱

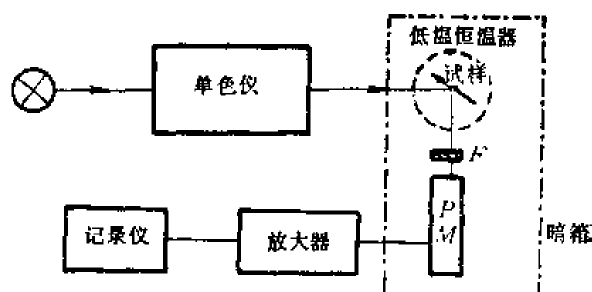


图 8.1.11 PLE 实验装置示意图

2. 光致发光激发谱(PLE)和淬灭谱(PLQ)

(1) PLE 谱

光致发光激发谱是当激发光波长扫描时测量发光的发射强度. 它与 PL 谱不同的是, 激发谱记录的是一个选定的某发射波长(或发射谱中一部分波长)的强度随激发光波长的变化. 这是用以获得关于杂质缺陷中心吸收和主晶格的基本吸收的一个传统方法. 其实验装置如图 8.1.11, 图中 F 是滤光片,其余的与 PL 谱装置相似.

例如 n 型半导体中, 设有一深受主能级 A,其结合能为 E_A, 激发光选在 $E_g-E_A<h\nu<E_g$, 若被光激发进入导带的非平衡电子再回到 A 中心的跃迁是辐射性的, 如图 8.1.12,实际上这是容易达到稳定激发的,因而其发光强度 L 可写为

$$L=\beta C_n N_A^0, \tag{8.1.7}$$

其中 β 是辐射率,C_n 是电子俘获率,N_A^0 是电中性受主的浓度. 在光激发前, A 中心在电子费密

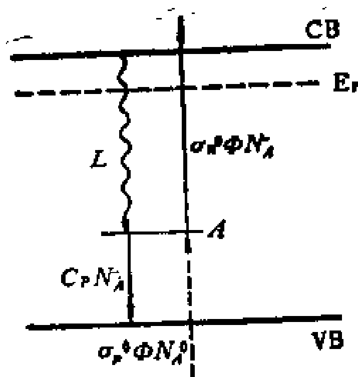


图 8.1.12 深能态 PLE 实验中激发和复合有关项的表示

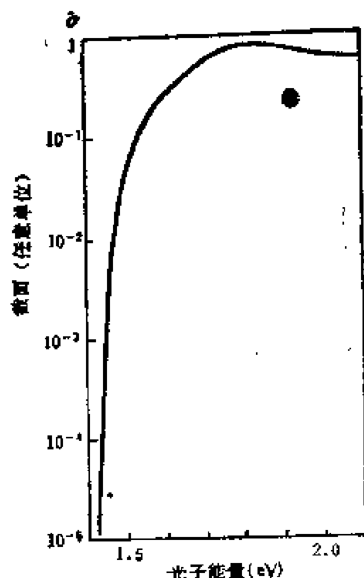


图 8.1.13 GaP 中氧施主的 PLE 谱(用钨灯光源和 7102 光电倍增管做出)

能级以下,应为离化受主,即负电中心 N_A^-;光激发过程中,一部分 A 中心为 N_A^0,另一部分则为 N_A^-,所以总的浓度为 N_A. 导带电子和 N_A^0 上束缚空穴复合,引起发光. 再考虑其他几个跃迁通道,则 A 中心上电子数的变化对发光的贡献有

$$\beta^{-1}L = C_n N_A^0 = \sigma_n^0 N_A^- \Phi - \sigma_p^0 N_A^0 \Phi + C_p N_A^-, \tag{8.1.8}$$

这里 σ_n^0 是电子的光截面,σ_p^0 是空穴的光截面(电子由价带跃迁到 N_A^0),Φ 为内激发光通量,C_p 为空穴俘获率(电子由 N_A^- 跃迁到价带).

式(8.1.8)右边第二项表示电子由价带到 A 中心的跃迁,跃迁几率很小;第三项表示 A 中心的俘获热空穴,低温下热空穴很少,也可忽略. 所以有(令 $N_A \approx N_A^-$)

$$\beta^{-1}L = C_n N_A^0 = \sigma_n^0 N_A^- \Phi = \sigma_n^0 N_A \Phi, \tag{8.1.9}$$

$$\sigma_n^0 = \frac{\beta^{-1}}{N_A}\cdot\frac{1}{\Phi}\cdot L, \tag{8.1.10}$$

而 $\sigma_n^0 N_A = \beta^{-1}(1/\Phi)L = \alpha_A$,正是 A 中心的光吸收系数. 可见 PLE 谱把发光同吸收两个方面联系起来. 正因为如此,一般说来 PLE 技术对非辐射复合是无能为力的.

在以上实验条件下,实际上记录了 $L(h\nu)$ 和 $\Phi(h\nu)$,利用公式即得到 $\sigma_n^0(h\nu)$. 对于施主中心同理也可得到类似的结果. 例如 GaP 中的氧施主 PLE 谱,即用一个钨灯做低光强激发($\Phi(h\nu) \approx 10^{14}$ 光子/cm²),用窄缝单色器,和一支 S_1 的光电倍增管即可;若用染料激光器和更灵敏的检测器,其灵敏度得到改善,而光截面可达到更高的数量级. 下面图 8.1.13 即是 B. Monemar 1978 年所做的 PLE 谱[5]

(2) 关于 PLQ 谱

如果说 PLE 谱能直接检测发光过程,那么 PLQ 谱则是检测杂质能级与能带间的非辐射跃迁. 它利用第二个光源的照射,使杂质能级上的电子部分地被激发到导带,因而削弱了第一光源

提供的发光强度,即发生了淬灭作用. 详见(Grimmeiss, 1973).[5]

8.1.4 应用

1. 对辐射复合机制的判断

基于不同复合机制的发光有它不同的特点. 实验上可根据实测光谱的特征来对引起发光的复合机制进行分析,做出判断. 例如(eÅ)跃迁涉及到自由-能带,随激发强度增加,自由-能带中被激发的载流子逐渐向高能态填充,使发光带中的高能成份增强,即所谓"强度移动"而束缚激子复合引起的发光带则无此特征.

2. 未知杂质的检定

在某些杂质中心参与的复合机制引起的发射光谱中,谱线所示能量与杂质原子核的质量有关. 在这种情况下,同种元素的不同同位素在同一晶格中相同位置形成的杂质中心所引起的发光光谱,将发生能量移动,称为同位素移动. 利用不同同位素掺杂,观测它们 PL 谱的变化可以确认 PL 谱中的某个(或某些)成分与该种杂质中心是否有关.

3. 杂质缺陷能级的测定

杂质缺陷中心参与的各种发光过程对应的光谱线(或谱带)的能量位置与该杂质缺陷中心的能级有确定的联系. 由实测 PL 谱线(或谱带)的能量位置推断杂质、缺陷中心的能级位置,这是常用的一种测定能级位置的方法. 例如利用 Haynes 规则,[6]由束缚激子(BE)谱线的能量位置可以推断束缚该(BE)的杂质缺陷中心的能级值. 又如由(D°, A°)对 PL 谱推断所涉及的 D° 和 A° 的电离能之和 E_D+E_A. 若用其它方法(如 Hall 效应测量)测得其中较浅的一个能级电离能,则可由 E_D+E_A 值定出另一个较深的能级的电离能.

4. 测定杂质能级的光电离截面

如前所述,PLE 技术可用于测量深能级的光电离截面 $\sigma^\circ(h\nu)$. $\sigma^\circ(h\nu)$ 谱直接与跃迁几率,从而与跃迁过程的初态(即杂质态)和末态(即自由载流子-能带)的波函数特性有关. 若能将实测的 $\sigma^\circ(h\nu)$ 谱与适当的理论表达式相拟合,则可得到关于杂质中心波函数的若干信息.

§8.2 电致发光谱和阴极荧光谱

除光辐射可以激发发光外,电场、阴极射线和高能粒子束等也可激发发光. 依激发方式不同,分别称为电致发光(EL),阴极荧光(CL)和放射线致发光等. EL 包括低场注入型发光和高场电致发光. 前者是发光二极管(LED)和半导体激光器的基础,后者则是电致发光屏的工作原理. CL 大量用于电视显示屏、示波管等显示器件中. 放射线致发光则可用于制造永久性发光材料. 作为物理测量手段,CL 有其某些独特的优点;EL 则做为研究 LED 等电致发光器件中物理过程的手段. 本节将着重介绍低场注入型 EL 和 CL 的原理、方法及其在物理测量中的应用.

8.2.1 基本原理

1. 注入型 EL[7]

所有商用 LED 都具有 p-n 结结构，一些探索性研制工作中也使用 Schottky 势垒．我们以 p-n 结正偏注入型 LED 为例来说明工作原理．

正向偏压使 p-n 结 n 区的电子势能升高，降低了势垒高度．这有利于电子由 n 区向 p 区和空穴由 p 区向 n 区的流动，在结区两侧都形成了少子注入．注入的少子与多子相遇即可进行复合，若条件合适，就引起发光．在 LED 发光的同时，有电流流过势垒，其中导致光发射的主要电流成分是扩散电流．在扩散电流中电子和空穴分别向 p 区和 n 区扩散，它们做为少子而辐射复合或非辐射复合．光发射出现在空间电荷区外的 n 区一边或 p 区一边的一个厚层中，层厚数量级为扩散长度 L_n 或 L_p，而扩散长度决定于扩散系数和少子寿命：

$$L_n=\sqrt{D_n\tau_n},\quad L_p=\sqrt{D_p\tau_p}.$$

从爱因斯坦关系可知，扩散系数与迁移率有关，即随着载流子浓度的增加而减小，少子寿命也是这样，因此扩散长度与光发射区宽度也将随浓度而减小，所以在 GaP 和 GaAs 的发光管中掺杂水平一般为 10^{17} 到 $10^{18}\ cm^{-3}$，而 L 的典型值为 1～3 μm．

目前使用最广泛的 LED 中的主要发光机制是 GaP 和 $GaAs_{1-x}P_x$ 中束缚于等电子中心（如 N）的束缚激子复合发光．N 与 P，As 同属 V 族元素，在 GaP 和 $GaAs_{1-x}P_x$ 中代替 P 成为等电子杂质．由于 N 和 P 原子的电负性、原子大小等差别，形成了吸引电子的短程势．靠此而束缚一个电子后，N 中心荷负电，依库仑势又束缚一个空穴，成为束缚激子．该束缚激子复合时发光．GaP 具有间接型能带，带间复合几率小．N 束缚激子态中的电子波函数在 $k=0$ 点（Γ 点）上有较大的分布，而其空穴波函数仍集中在 Γ 点附近，这就大大提高了电子-空穴的复合几率，从而大大提高了 GaP:N LEDs 的发光效率．图 8.2.1(a) 示意地表示了这种情形．在具有间接型带隙的 $GaAs_{1-x}P_x$ 三元合金材料中也有类似的工作原理．

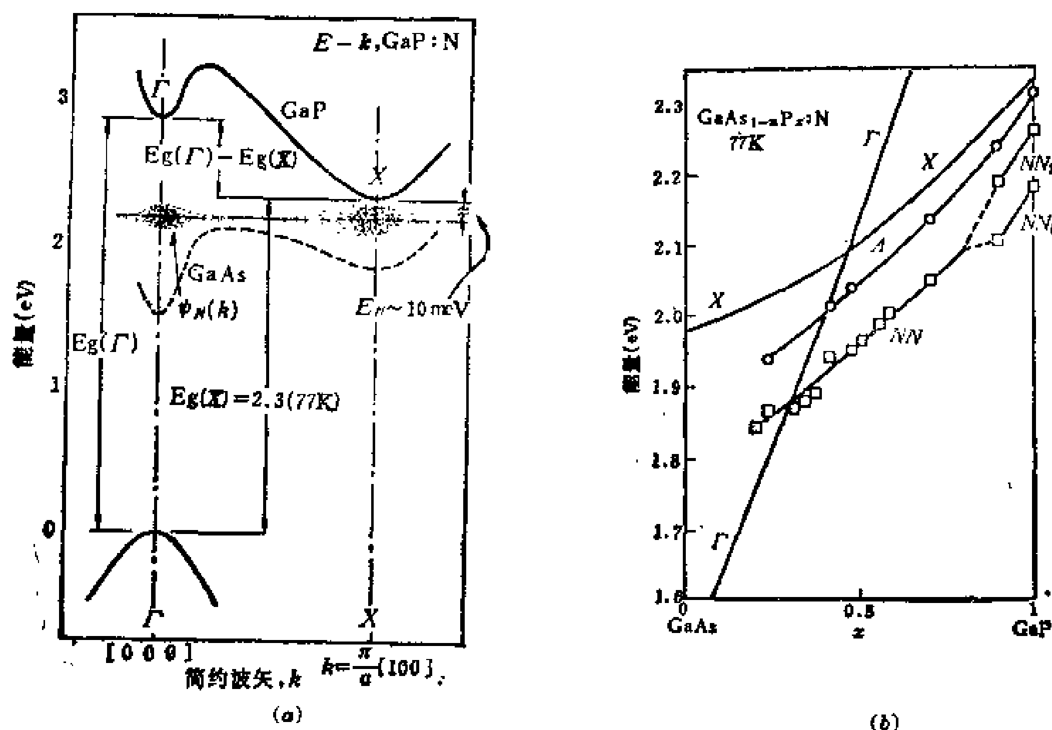


图 8.2.1(a) GaP:N 的能带图；(b) $GaAs_{1-x}P_x$:N 中与 N 有关的 X 导带点能量和 x 值的关系

当 N 浓度增大到一定程度后，则可出现 N-N 对．这种复合体也可形成束缚激子，引起相应的激子复合发光．依 N-N 对中两个 N 原子距离不同，形成不同的发光谱线．按两个 N 原子在晶格中处于最近邻，次近邻等位置而依次记作 NN_1，NN_2 等．距离越大，对激子的束缚越弱，发光能量就越高．当 N-N 间距变得非常大时，就相当于孤立 N 杂质情形，谱线也就趋近于孤立 N 中心的束缚激子谱线．

三元合金 $GaAs_{1-x}P_x$ 的导带极值点 X，Γ 和孤立 N 束缚激子 A 线，N-N 对束缚激子线的能量位置随组分 x 值变化的情形示于图 8.2.1(b) 中．在 $x=0.4$ 处，X 和 Γ 极值在图中交叉，意味着能带结构从 GaAs 的直接型向 GaP 的间接型转变．

2. CL 谱[8]

高速电子入射到固体表面上，一部分被反射，一部分进入体内．进入体内的电子还有相当大的动能，它们与晶格离子相碰撞，或者使晶格离子(包括发光中心)被激发到高能态，或者使其电离，形成二次电子．具有足够大能量的二次电子还可以继续激发或电离其它的晶格离子，直到次级电子的动能减小到不足以引起下一次电离为止．在这一系列碰撞过程中，被激发的发光中心可进行辐射复合，这就是阴极荧光．阴极荧光被激发的区域有一定深度，随着入射电子能量的增大，激发深度也增大．调节入射电子能量可以改变 CL 的激发区的空间深度．电子束容易聚焦得很小(小于 1 μm)，且易实现二维扫描，这就使得进行 CL 的微区观测以及在不同深度进行扫描式测量容易实行．另外，在 CL 测量中不用光激发，避开了 PL 测量中激发光谱与发射光谱交叠而引起的麻烦．CL 中用作激发源的电子束能量一般在 keV 量级，比可见光光子能量大得多，这就使 CL 可以激发一些 PL 实验中不易激发的发光成分．

值得注意的是，由于激发方式不同，激发空间深度不同，即使对同一样品，PL，EL 和 CL 谱也不尽相同．例如图 8.2.2 中画出了 $In_{1-x}Ga_xP$ 的 PL，CL 和 EL 谱．图中电致发光谱的峰值位置更移向长波，这是因为电致发光是由导带中的自由电子和束缚在受主 (Zn) 上的空穴的复合引起的，所以光谱峰值所对应的能量比实际禁带宽度略小．而从光致发光与温度的关系来看，可以认为光致发光是由导带电子和价带空穴的复合引起的，所以它的谱峰位置对应能量很接近禁带宽度．至于阴极射线发光谱与光致发光谱之间的微小差别，则认为是因为阴极射线激发得更深，因而自吸收较严重所引起的．

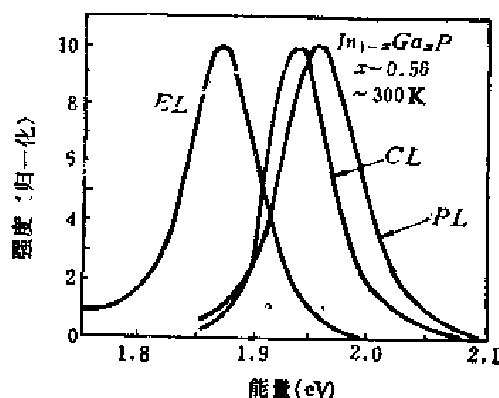


图 8.2.2　$In_{1-x}Ga_xP$ 的发光谱

8.2.2　实验装置和方法

电致发光谱的测量装置如图 8.2.3 所示，和 PL 的装置相似，只是用一直流稳压电源代替了 PL 装置中用作激发源的激光器．

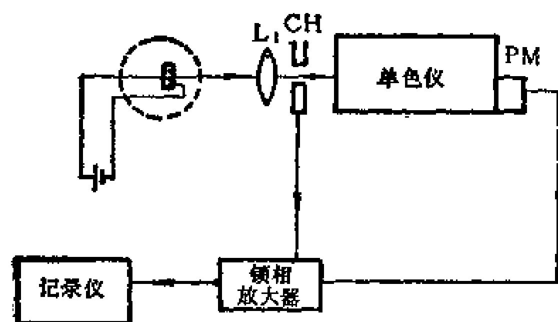


图 8.2.3 EL的测量装置示意图

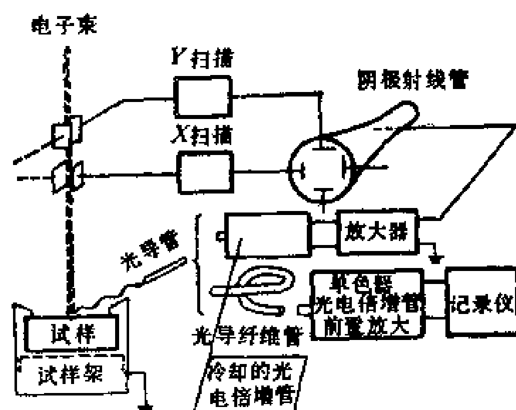


图 8.2.4 CL测量装置原理图

阴极荧光谱测量可以在电子探针上进行，某些扫描电镜也具有 CL 测量的功能. 图 8.2.4 是 CL 测量装置的原理图. 由电子枪产生的高能电子束、经电子光学系统聚焦到～1 μm 的束斑入射到试样上. 所以试样室应在真空室内. 若要在液 N_2 温度下测量，则要配用特制的冷却系统或低温恒温器. 收集 CL 光信号的光路也要封在真空室内. 测量时按事先校准的激发深度与加速电压的关系，根据需要选择电压值. 改变加速电压即可改变激发区深度. 在平行于试样表面的二维方向上的扫描则由电子束的扫描系统来完成.

8.2.3 应用

电致发光作为物理测量手段，主要是对比 PL 或 CL 来分析 LED 试样材料中不同空间区域内发光情况的变化，以及成结工艺带来的影响发光的因素. LED 成品的 EL 谱测量是对成品检验的一项重要内容. 例如 GaP LED 的 EL 谱测量，可以对工艺中掺 N 浓度做一估计. 对三元合金(例如 $GaAs_{1-x}P_x$)LED，测量其 EL 谱，可推算其 x 值.

阴极荧光可用于测定半导体材料的若干参数. 现以 III-V 族化合物及其固溶体材料为例作一说明.

1. 固溶体材料组分的测定

固溶体材料的禁带宽度 E_g 是随组分 x 值而变化的. 其阴极荧光波长也随组分而变化. 对阴极荧光峰值和 x 值做出定标后，或根据已知的 E_g 与组分的关系，则可以对未知 x 值的样品实测 CL 谱，即可推算其中的 x 值. 例如图 8.2.5 是一个双异质结激光器的两个 GaAlAs限制层和有源区的 CL 谱，根据它的波长值可算出各区中的 x 值，见图中所示.

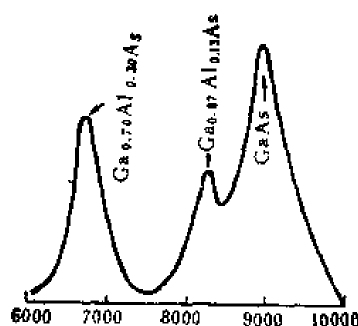


图 8.2.5 $Ga_{1-x}Al_xAs$ 的 x 值的阴极荧光测定

2. 发光中心浓度的测量

图 8.2.6 中示出了 GaP:N 外延层的 CL 谱. 图中 A 和 A-O 峰是孤立 N 杂质的束缚激子

的复合发光，NN 带则是 N-N 对的束缚激子复合发光带.随 N 浓度增加，A 峰和 A-O 峰的强度降低，而 N-N 对发光带强度增大.通过对比校准曲线可测定样品中的 N 浓度.

3. 位错与缺陷的观察

阴极荧光的强度对结构缺陷是很敏感的. 在缺陷处，容易有杂质沉积，产生非辐射复合中心，使 CL 强度下降.观测 CL 形貌象(即对样品表面进行二维扫描激发，观测CL强度的分布)，则结构缺陷附近将呈现暗点. 这种 CL 形貌象也可以用来检查样品上的机械损伤以及发光器件在工作过程中发生的老化现象等.

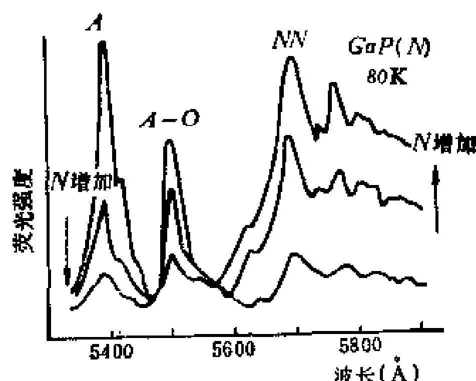


图 8.2.6 外延 GaP 中阴极荧光光谱与掺 N 的关系

§8.3 发光衰变和时间分辨谱

在脉冲激发的情况下，在激发停止的短暂时间内，若在某一特定时间间隔内，对某一发光成分测量其随时间的衰变规律，则可得到该发光成分的物理机制. 若在发光衰变的期间内，不同时刻(实际是足够短的时间间隔)测量荧光光谱，即得到时间分辨谱.

8.3.1 基本原理

若激发脉冲在 $t=0$ 时刻停止，则在 $t>0$ 的某时刻实际测得的光强 $R(t)$ 是真实荧光衰减函数 $F(t)$ 与测量系统的响应 $I(t)$ 的卷积：

$$R(t)=\int_0^t F(t')I(t-t')\mathrm{d}t'. \tag{8.3.1}$$

发光的衰减规律是很复杂的，我们仅对最简单的几种情形做些讨论.

1. 指数式衰减

发光过程若是只涉及一种中心，在 $t\geqslant 0$ 的任意时刻处于激发态 A 的电子数为 $n(t)$，在单位时间内电子从激发态回到基态 G 的几率为 $\frac{1}{\tau}$，则电子从 A 回落到 G 的速率为

$$\frac{\mathrm{d}n(t)}{\mathrm{d}t}=-\frac{n(t)}{\tau}, \tag{8.3.2}$$

在此过程中发射的光子数即光强 $I(t)\approx-\left(\frac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}t}\right)=\frac{n(t)}{\tau}$.

由以上二式不难解得

$$I(t)=I_0\exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \tag{8.3.3}$$

式中 I_0 表示 $t=0$ 时的发光强度，此式表明发光是按指数规律衰减的. 服从这种衰减规律的发光过程也称为"单分子过程".

2. 双曲线型衰变

若发光过程涉及两个实体，例如在(D^0, h)复合发光的情形中，施主上的电子与价带中的空穴复合而发光，在任一时刻 t 参与复合的电子数 n 与空穴数 h 是相等的，即 $n=h$. 由于每个电子可以和不同的空穴复合，每个空穴也可以和不同的电子复合，于是复合事件发生的速率

$$\frac{\mathrm{d}n(t)}{\mathrm{d}t}=-\beta\cdot[n(t)]^2, \tag{8.3.4}$$

β 为一比例常数．将上式积分得

$$n(t)=n_0(1+\beta n_0 t)^{-1}, \tag{8.3.5}$$

n_0 表示 $t=0$ 时的 n 值．于是 t 时刻的发光强度

$$I(t)=-\frac{\mathrm{d}n(t)}{\mathrm{d}t}=\frac{I_0}{(1+\beta n_0 t)^2}, \tag{8.3.6}$$

即发光按双曲线规律衰变.

实际上观测到的发光衰变常常是更为复杂的．例如对于施主-受主(D^0, A^0)对发光情形，发射光子的能量与(D^0, A^0)间距离 r 有关：

$$E(r)=E_g-(E_D+E_A)+\frac{q^2}{\epsilon r}+\Delta, \tag{8.3.7}$$

式中 Δ 为考虑波函数交叠等因素引入的修正项．由于所涉及的施主和受主一般都处于格点上，它们间的距离 r 只能取某些有规律的分立值，所以(D^0, A^0)对光谱原则上将形成分立的谱线系.

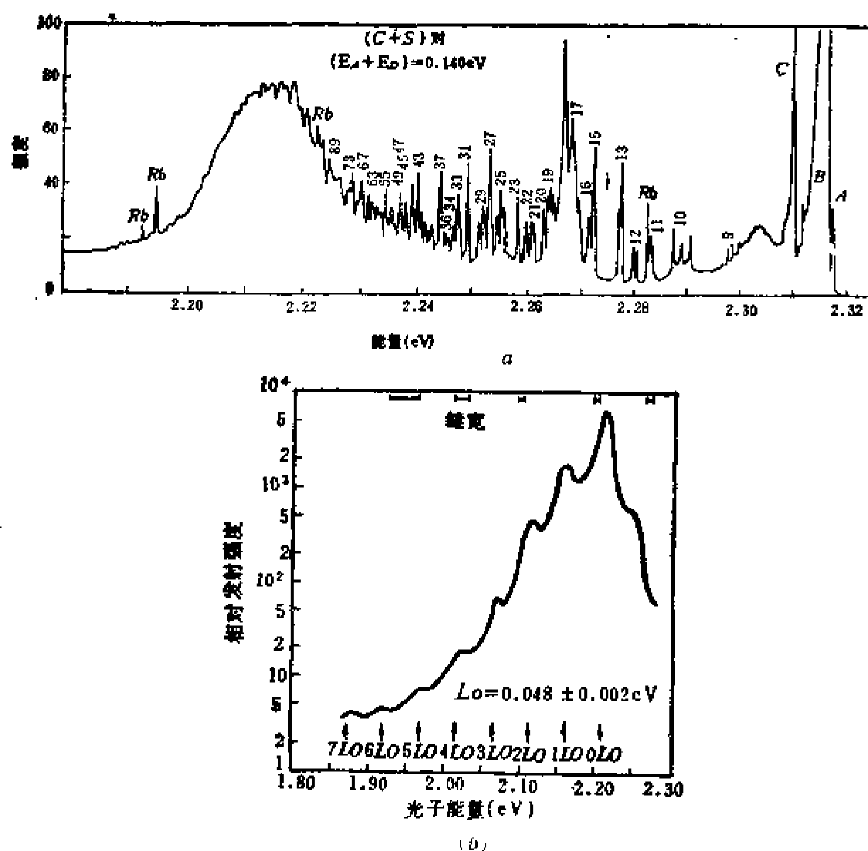


图 8.3.1 GaP 中 (D^0A^0)对发光谱．(a) 1.6K，图中小数字为壳层数；(b) 20K，示出主峰及其叠加的声子伴线

列. 在电子-声子相互作用较弱时，可观测到较锐的谱线系；在电子-声子相互作用很强时，(D°, A°)对谱线变成一个平滑的宽带. 图 8.3.1 为 GaP 中 C-S 对光致发光谱，其中 1.6 K 时的谱图(*a*) 显示出明显的分立线系，在低能方向的峰解释为远离的 C-S 对发射. 温度上升到 20 K. 如图 8.3.1(*b*)所示，分立线系已消失，只剩下 2.2 eV 附近的峰，及重叠于该峰上的声子伴线系列.

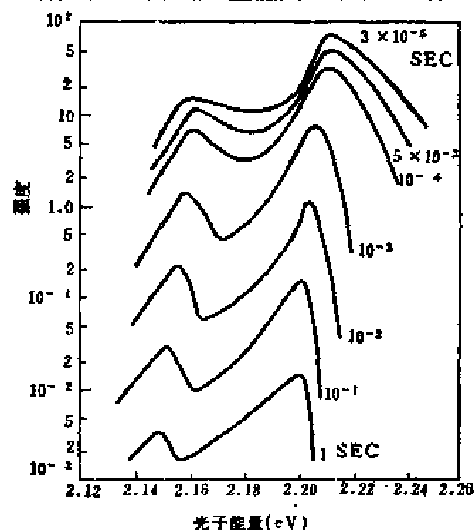


图 8.3.2 GaP 的低温下时间分辨谱

通过发光衰变的研究，我们还可以做时间分辨谱的测定. 图 8.3.2 中，给出的是 GaP 试样 S 杂质为 $2.4\times10^{17}\ cm^{-3}$，C 杂质为 $5\times10^{16}\ cm^{-3}$，在低温下光激发停止后不同时间内测得该样品的带边发射，即 C-S 对的时间分辨谱. 由图中得知不同间距 r 的 D°-A° 对复合率随 r 增大而下降，r 越大其复合发光衰变越慢，因而在发光衰变过程中，远距离对的发光在总辐射强度中所占的比重越来越大，导致 D°-A° 对发光带移向长波方向. 这是 D°-A° 对发光谱的又一特征，也是从实验上鉴别一个发光带是否为 D°-A° 对发射带的重要方法.

8.3.2 实验装置和方法

图 8.3.3 为用于测量荧光衰变和时间分辨谱的实验装置示意图. 在光学测量用的低温恒温器 C 中，试样 S 受到脉冲激发光源 L 的激发，试样发光通过单色仪分光后由光电倍增管接收，转变为电信号后进行分时取样，放大后送记录仪做记录. Boxcar 的触发信号由脉冲激发源的同步输出供给.

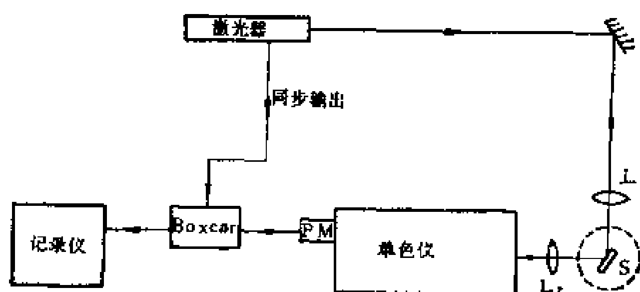


图 8.3.3 时间分辨谱实验装置

1. 染料激光器

这种激光器是可调频率的，有连续工作(CW)和脉冲式的，这些都是非常接近理想的激发光源. 有机染料(如溶于乙醇的，溶于苯、丙酮、水及其它溶剂中的)激光器具有四能级系统，当激发光源照射染料溶液时，染料分子吸收光能量，使其电子从基态跃迁到激发态的较高振动转动能级上；由于它与周围溶剂分子的碰撞，电子在此能级上寿命仅 10^{-12} 秒，很快地把能量传给周围溶

剂分子，无辐射地弛豫到此激发态的最低振转能级上；从这个能级跃迁到基态的振转能级，而发射出荧光．由于在室温下，基态的较高振转能级上粒子的占有率几乎为零，因此达到激光所需的粒子数反转，只需低的泵浦功率．而荧光光谱的宽谱带，是耦合到电子态的振转能级之间跃迁的结果，这种展宽在本质上是均匀的，其储藏能量的大部分可调谐到单个发射线上，这是染料激光器的独特优点．

染料激光器的输出波长，能在染料的宽发射带内连续变化，典型带宽是几十个 nm．粗略地选择染料激光的波长可以通过不同染料、溶剂、浓度、谐振腔的 Q 值等来实现．但当需要精细地调谐和获得窄的线宽时，则需要用有波长选择的装置．经常遇到的是用各种波长选择元件，如用衍射光栅或棱镜来代替腔反射镜，把它们置于腔内即可．在腔内也常用双折射滤光片．从而实际达到线宽小于 1 Å．

最有效的激光染料是罗丹明(rhodamine)染料，它发射出红-黄范围内的光；Coumarin 染料常用在兰-绿区间的发射；p-terphenyl 用来产生近紫外的发射．

现在还使用 rhodamine 或其它染料的双倍频脉冲染料激光器，它能产生紫外以内的可调发射；此外还有利用锁模技术的染料激光器，它可产生波长可调的毫微秒宽度的光脉冲．

对于衰变时间较长(例如 100 ns 量级)的发光，也可以用机械斩波器配合恒定光源以产生脉冲激发光．若对 EL 进行这类测量，则可使用合适的脉冲信号发生器作为脉冲激发源．

2．取样积分器(Boxcar)

取样积分器可以对周期性信号在所选择的某点上重复多次取样进行积分、平均，并使信号放大．它是测量发光衰变和时间分辨谱中的关键仪器．输入信号 a 送到取样控制单元 A 进行取样，参看图 8.3.4 和图 8.3.5．取样门开启时刻由比较器 C 控制，而取样门开启时间宽度 AD(取

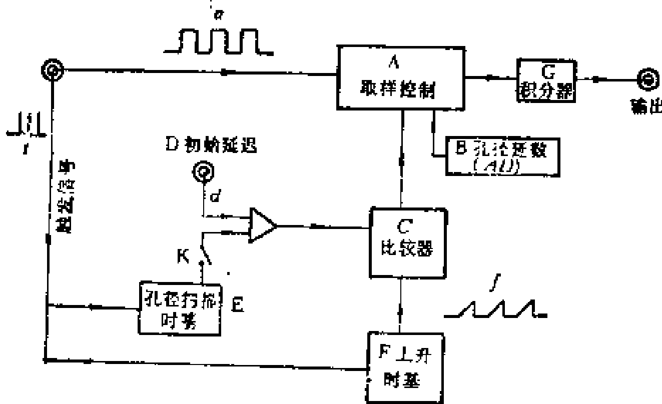


图 8.3.4 Boxcar原理图

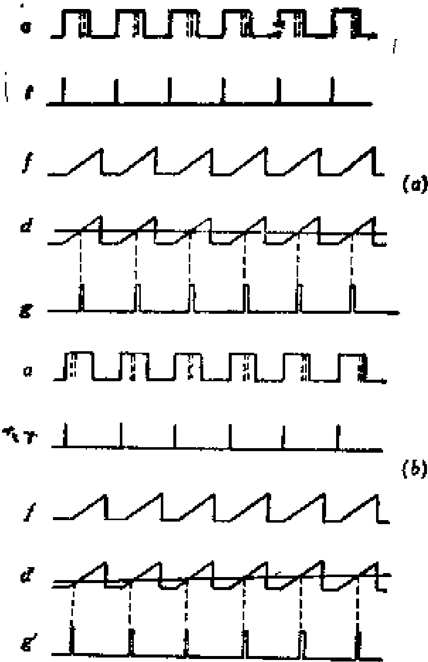


图 8.3.5 波形与相位关系图

样孔径宽度)则由孔径延时设定器 B 控制. 上升时基 F 向 C 输入一个与输入信号同频率的线性上升电平信号 f, "初始延迟"D 向 C 输入一个可调的设定电平 d. d 与 f 的交点 m_1 即为取样门的开启电平,使每个周期都在同一相位(相应于 m_1 点电平的时刻)开始对信号 a 取样. 调整电平 d 则可以设定不同的取样开始时刻. 在取样门开启时间 AD 内完成对信号的多次取样. 取样所得信号 g 经积分器 G 进行积分(放大、平均以提高信噪比)后输出. 若将图 8.3.4 中的 K 接通,则孔径扫描时基 E 输入一个线性上升电平 e 叠加于电平 d 上,使取样门的开启电平逐渐上升,于是与 f 的交点 $m_1, m_2\cdots$ 的位相将逐渐向后推移. 这样就实现了对输入信号 a 在一个周期内不同时刻的信号进行扫描取样. E, F 两个单元的时间零点由与输入信号同步的触发信号 t 统一控制. 图 8.3.5(a) 中画出了 a, t, f, d 和 g 各波形和位相关系的示意图. 为简单起见设 a 为一矩形波. 这是取样积分器处于固定相位取样方式的情形. 在此工作方式中,若同时通过单色仪对发光信号进行波长扫描,则由输出端 o 记录下的是在该设定取样相位(时刻) 的发光光谱. 调节 d 电平值,就可得到不同位相(时刻)的发光光谱,也就是时间分辨谱. 图 8.3.5(b) 中表示取样积分器处于对取样相位(时刻)进行扫描的工作方式中的有关信号. 在这种工作方式下,将单色仪固定在某一波长处,则测得的是该波长的发射光成分在激发停止后随时间的衰变.

测量前,将试样装入恒温器内的试样室中,加入冷却剂使温度降到所需值. 将脉冲光源(例如脉冲激光器)的同步触发信号接到取样积分器的同步信号输入端. 选择合适的激发功率,调整光路,确认接收系统收到样品发光信号后,调整取样积分器,使之进入所需的工作状态,即可进行测量.

图 8.3.6 是ZnS的时间分辨谱. 它的激发光源用的是一个脉冲氙灯,光脉冲的频率为 25Hz, 脉宽为 2 μs, 能量为 1 J, 图中 1~5 分别代表激发脉冲停止后 0, 4, 40, 1100 和 1420 μs 时测得的发光光谱. 从这个实验中可知,随着发光衰减,发光光谱移向长波,在室温下激发时的谱峰为2.42eV, 而衰减到 1100 μs 后,谱峰移到 2.35 eV. 这种移动正是前面讲到的施主-受主对发光的特征. 因为发光是由相距不同 r 的各种施主-受主对的复合产生的,而其复合率 $W(R)\propto\exp\left(-\frac{2r}{R_0}\right)$, 即随着施主-受主的间距 r 的增加而下降,所以随着发光衰变, r 愈大的对发光贡献则愈大. 根据(8.3.7)式, $E(r)$将随着 r 增大而减小, 所以发光光谱移向长波方向. 同样,在液氮温度下,从激发时和激发后 1440 μs 时,峰位由 2.52 eV 移到 2.38eV. 液氦温度下也同样存在着峰值移向长波的情况.

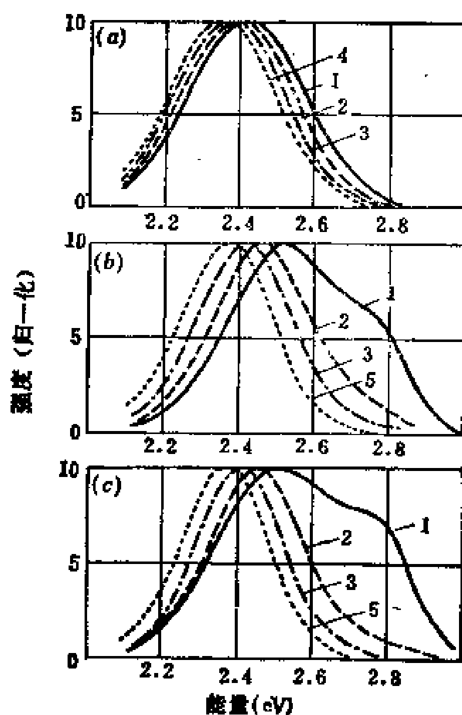


图 8.3.6 ZnS 的时间分辨谱

(a) 室温(b) 液氮温度(c) 液氦温度

8.3.3 应用

1. 判别复合机制

实验中观测到的宽发光带，可能是由于不同间距的 D°-A° 对复合的光谱成分叠加而形成的包络，也可能是由其它复合机制引起的发光带，例如由(D°,h)跃迁及其声子边带也可合成宽带. 如前所述，D°-A° 对复合的一个特点是不同间距的 D°-A° 对其发光衰变的时间常数不同，因而激发停止后，D°-A° 对发光带中远距离对成分衰变较缓慢，而近距离对成份衰变较快，使得整个发光带的峰值能量向低能方向移动. 而起源于(D°, h)复合机制的发光带则无此行为. 据此差别，观测时间分辨谱则可判断一个宽带是起源于(D°-A°)对复合还是起源于(D°, h)复合.

2. 分解相互交叠的两个发光带

有时，观测到的宽发光带是由两个或多个起源不同的发光带交叠而成的. 起源不同的发光带的衰变时间常数不同. 若参与交叠的两个成份衰变时间常数相差很大，则可用时间分辨谱技术将二者分开.

3. 测量或估算发光的衰变时间

不同机制引起的发光的衰变时间往往有数量级上的差别. 若实测发光衰变曲线为指数型的，则容易求出其时间常数，有可能提供用作判断发光机制的一种证据. 若复合过程是双分子过程，则应预期它的发光衰变应是双曲线型的. 但实际测得的发光衰变行为要复杂得多，对其分析并非很容易的事，目前尚在研究阶段.

§8.4 外场扰动下的发光光谱

外场作用下的光致发光技术，随着新型半导体材料和器件的研制需要，不断得到发展，如外磁场中的光致发光、外加应力下的发光和光检测磁共振(ODMR)技术等. 它不仅可用来研究发光材料中的过渡族元素原子的电子态行为，而且还可研究非晶态半导体的带尾和能隙态等基础问题(已有报导). 这里我们只对该方法做简单介绍.

8.4.1 基本原理

处于晶体中具有高对称性位置上的缺陷，其中某些电子态是简并的. 若这些态间跃迁所形成的光谱是足够窄的线状谱，则在某种外场的扰动下，原来的简并可以解除或部分解除，导致相应的谱线分裂. 研究这种分裂，可得知缺陷电子态的简并性，从而导出有关缺陷在晶体中所处位置具有的对称性. 若使用的外场为磁场，谱线的分裂与孤立原子情况下的 Zeeman 效应相似，在此也称为 Zeeman 效应. 特别是某些可以近似用原子模型来描述的缺陷态，例如固体中的稀土离子杂质和某些过渡族金属杂质在磁场作用下光谱线的分裂与原子光谱中的 Zeeman 效应有一定的相似性.

在原子系统情形下，每个原子态具有一确定的角动量 J，用量子数 J 表征. 还具有一定的磁

矩 $\mu=-g\mu_B \boldsymbol{J}$，当外加磁场 $\boldsymbol{B}$ 时，Hamiltonian 中的 Zeeman 相互作用项为

$$H_z=-\boldsymbol{\mu}\cdot\boldsymbol{B}=g\mu_B\cdot\boldsymbol{B}\cdot\boldsymbol{J}, \tag{8.4.1}$$

上式中 g 为简并因子．将磁场方向选定为 z 方向，则

$$H_z=g\cdot\mu_B\cdot B_z\cdot J_z \tag{8.4.2}$$

J_z 为 $\boldsymbol{J}$ 在 z 方向的分量．于是原来用 J 表征的态分裂为用 $M_J=J,J-1,\cdots,-J$ 表征的 $2J+1$ 个 Zeeman 子能级．由于初态和末态在磁场中都可能劈裂，所以 Zeeman 效应引起的谱线劈裂可能是很复杂的．而且劈裂后出现的不同光谱成分可以有不同的偏振特性．例如有一类跃迁引起的发光当沿着与磁场平行的方向观测时是圆偏振的，而沿垂直于磁场的方向观测时，为垂直磁场方向的线性偏振，这类跃迁称为 σ 跃迁．另一类跃迁引起的发光当沿着与磁场垂直方向观测时为平行于磁场方向的线偏振光，这类跃迁称为 π 跃迁．对于固体中的缺陷中心，与原子情形不尽相同，需要将式(8.4.1)中的 $\boldsymbol{J}$ 用一有效自旋 $\boldsymbol{S}_{eff}$ 来代替，而 g 因子则一般应是一个 3×3的矩阵(二阶张量)．测量由缺陷态参与的发光光谱成份的 Zeeman 效应，可得到有关该缺陷在晶体中所处位置的对称性的信息．

若用沿某一方向施加静压力来代替磁场作为扰动，也就发生类似于 Zeeman 效应的结果，引起原来简并能级的分裂，从而导致相应的光谱线劈裂和偏振性质的改变．对应力下发光光谱的研究也是研究缺陷中心对称性的一种有效方法．

8.4.2 实验方法和应用

图 8.4.1 是外场下发光光谱实验装置的示意图．总的配置情况与 PL 谱装置相近．主要差别有二：① 要有一个足够强的磁场，一般需要达到几到几十 T．以前都使用电磁铁，近年来则趋于使用超导磁铁．使用超导磁铁不仅易于得到 10T 量级的强磁场，而且磁铁体积小，超导线圈的空心结构又为从垂直和平行于磁场等不同方向进行测光提供了方便．② 在光路中加设了用于光谱偏振性检测的泡克耳斯盒调制元件和线性起偏器．

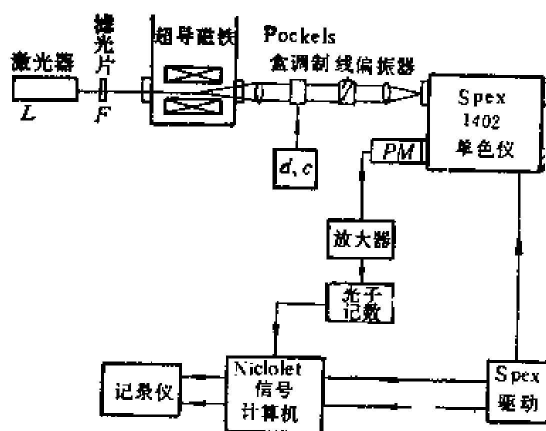


图 8.4.1 Zeeman 效应实验装置

对于应力下的发光光谱的测量，用一能对试样施加压力的压头装置代替上述装置中的磁场．这种压力装置既要能产生足够大的压力(数十kg/mm²)，又要便于进行光测量，需要特殊设计加工．

对于 Zeeman 效应和压力下发光测量结果的分析，需要根据实验结果选择合适的关于缺陷中心对称性，能级结构的模型，由此出发，按有关理论做出发光谱线裂距 ΔE 与 $\boldsymbol{B}$ 的方向的理论曲线．将此理论曲线与实测结果相比较，拟合最好的模型即为正确反映缺陷对称性及能级结构的模型．关于 Zeeman 效应和应力发光测量结果的详细分析，可参考文献[6]．

1. 杂质缺陷中心能级结构和对称性的确定

以 GaP 中(Cd-O)束缚激子复合引起的 B 线的 Zeeman 效应研究为例[9]，做一简单说明．图 8.4.2(*a*)和(*b*)分别为 4K 温度下磁场 $\boldsymbol{B}=0$ 和 $\boldsymbol{B}=0.3\text{T}$ 时，测得的 PL 谱．A，B 二线均为束缚于(Cd-O)中心的激子复合引起的发光．其中 B 线对应的跃迁在 $\boldsymbol{B}=0$ 时是禁戒的，而在 $\boldsymbol{B}\neq 0$ 时，却明显地出现，且在外场中劈裂成多重线．裂距大小 ΔE 随磁场方向而变化．实验中测量沿不同方向加 $\boldsymbol{B}$ 时的 ΔE 值，如图 8.4.2(*d*)中的数据点所示．假设该中心的能级结构如图 8.4.2(*c*)所示，且该中心所在位置具有〈111〉对称轴，则由理论计算得出的 ΔE 与 $\boldsymbol{B}$ 方向的关系为图(*d*)中的实线．可见实验数据点与基于上述模型的计算结果相符很好，所以上述模型正确地反映了该中心的能级结构和对称性．

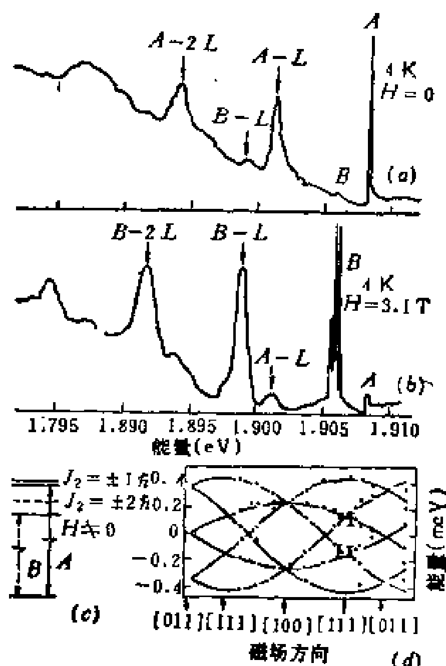


图 8.4.2 GaP:(CdO)束缚激子发光的 Zeeman 研究

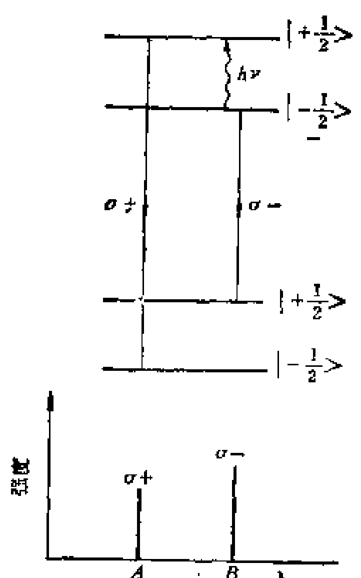


图 8.4.3 缺陷能级结构中 Zeeman 子能级示意图

2. 光检测磁共振(ODMR)

对样品加一恒定磁场的同时，再加一频率为 ν 的射频电磁场(例如放在微波谐振腔内)，当满足

$$h\nu=g\mu_B B \tag{8.4.3}$$

时，由于射频电磁场的激发，可引起电子在 Zeeman 子能级间的跃迁，即发生顺磁共振．例如一缺陷的能级结构如图 8.4.3 所示．在磁场中基态和激发态分别分裂为 $\left|+\frac{1}{2}\right\rangle$ 和 $\left|-\frac{1}{2}\right\rangle$ 两个 Zeeman 子能级，它们之间有辐射跃迁 σ_+ 和 σ_-．当微波频率满足式(8.4.3)时，激发态 $\left|+\frac{1}{2}\right\rangle$ 子能级中的电子占有率增大，$\left|-\frac{1}{2}\right\rangle$ 子能级中的电子占有率减小．这使 σ_+ 发光成分增强，而 σ_- 发光成份减弱．在前述实验中，观测 σ_+ 和 σ_- 谱线随磁场 $\boldsymbol{B}$ 的变化，当发生 σ_+ 谱线的增强和

σ_- 谱线减弱时，就表明发生了顺磁共振．这就是光检测磁共振，简称为 ODMR．

由常规的 PL 技术和结技术(如深能级瞬态电容谱等)，可以得到关于杂质缺陷中心能级位置的若干信息；顺磁共振测量可以较好地确定杂质缺陷中心的能级结构及其对称性；而 ODMR 将 PL 和顺磁共振技术合为一体，可以直接测量参与某些确定的辐射跃迁过程的中心的能级结构及其对称性，这将大大有利于对缺陷中心本质的辨认．这种技术目前已成为对杂质缺陷能级本质识别的一种有力手段．

另外，对于很多系统虽然可用微波电磁场来填充其激发态，但某些激发态的寿命常常较短，使常规顺磁共振测量难以进行，而 ODMR 测量中使用发光信号作为检测信号，则可解决这个问题了．关于 ODMR 技术的详细介绍可参阅文献[10]．

参考书目

M. D. Lumb(ed.), *Luminescence Spetroscopy*, Academic Press(1978).
中国科学院长春物理所编，《固体发光》，(1976).

参考文献

[1] 虞家琪，发光与显示，№. 388(1983)至 №. 487(1984).
[2] K. Huang and A. Rhys, *Proc. Roy. Soc.*, (London) A**204**(1950)406.
[3] 黄昆，物理学进展，**1**(1981)31.
顾宗权，半导体学报，**5**(1984)1.
[4] R. K. Watts, *Point Defect in Crystal*, John Wiley & sons, (1977).
[5] B. Momemar, *Treatise on Materials Science and Technology*, **19A**(1980)151.
[6] A. M. Stonehann, *Theory of Defects in Solids*, Clarendon Press(1975)840.
[7] J. I. Pankove, *Electroluminescence*, *Topics in Applied Physics*, **17**, Springer-Verlag(1977).
[8] 中国科学院半导所理化分析中心研究室，《半导体的检验与分析》，科学出版社(1984)，第八章.
[19] C. H. Henry, D. J. Dean and J. D. Cuthbert, *Phys. Rev.*, **166**(1968)254.
[10] B. C. Cavenett, *Adv. Phys.*, **30**(1981)475.

第九章　磁　共　振

周达明　　　　曾令文　徐玉书
（南开大学电子科学系）（吉林大学物理系）

具有磁矩的粒子(原子、离子、电子、原子核等)在磁场中形成若干分立的能级(即塞曼能级).在适当的交变电磁场作用下,可以激发粒子在这些能级之间的共振跃迁,这就是磁共振现象.光谱学中的塞曼效应是指形成塞曼能级后对原有光谱线的影响,而磁共振则直接研究塞曼能级之间的跃迁.

磁共振包括许多分支,主要的有核磁共振、电子顺磁共振、铁磁共振、回旋共振、分子束和原子束磁共振等.对于固体物理的研究比较重要的是核磁共振和电子顺磁共振.核磁共振研究原子核磁矩在磁场中形成的塞曼能级之间的跃迁,常用的频段约为 $10^6 \sim 5\times10^{10}$ Hz.电子顺磁共振研究电子磁矩在磁场中形成的塞曼能级之间的跃迁,常用的频段为 $10^9 \sim 10^{10}$Hz.

磁共振是波谱学(microwave and radio-frequency spectroscopy)的一部分,与光谱学一样,它也是通过电磁波与物质的相互作用来研究物质内部的结构和运动的,和传统光谱学相比,它有两个显著的特点.其一是由于使用的频率较低,所获得的谱图的绝对分辨率很高,电子顺磁共振谱的绝对分辨率一般可达到 $10^3 \sim 10^4$Hz,而核磁共振谱的绝对分辨率有可能达到 1Hz,甚至更小(固体样品的谱图稍差).因此用磁共振的方法可以精确测量固体的能级结构及能级分布的准确参数.其二是磁共振技术不仅研究谱图中谱线的位置和强度,而且研究谱线的线型及与共振行为相关联的弛豫过程,因此可以提供固体结构和内部运动的丰富信息.

§9.1　核 磁 共 振

周达明

核磁共振(nuclear magnetic resonance,简称 NMR)现象在 1946 年被发现[1,2]以后,很快就成为研究各种物质结构的有力手段.现在核磁共振技术在物理、化学、生物、医学等各方面都有广泛应用.为了适应各种用途生产了不同种类的核磁共振波谱仪.按实验方式可分为连续波方式和脉冲波方式,按研究对象和用途可分为液体高分辨谱仪和固体宽谱谱仪,近年来又出现了固体高分辨谱仪.

9.1.1　基本原理

1. 核塞曼能级与共振条件

自旋量子数 I 不为零的核具有磁矩 μ,

$$\mu=\gamma\hbar \boldsymbol{I}, \tag{9.1.1}$$

式中γ是一个标量，称为磁旋比(magnetogyric ratio)，对于同一种同位素它是常数．对不同种类的核，γ有不同的数值，可以大于零或小于零．在外磁场$\boldsymbol{H}$中*，核磁矩与磁场有相互作用能$-\boldsymbol{\mu}\cdot\boldsymbol{H}$．若外磁场沿$z$方向，磁通密度为$H_0$，则相互作用的哈密顿算符为

$$\mathscr{H}_z=-\gamma\hbar I_z H_0, \tag{9.1.2}$$

其本征值为

$$E_m=-m\gamma\hbar H_0.\quad (m=I, I-1, \cdots, -I) \tag{9.1.3}$$

这是一组等间隔的能级，称为塞曼能级．跃迁发生在相邻的能级之间，即选择定则为$\Delta m=\pm 1$，因而激发跃迁的交变电磁场的角频率ω需满足：

$$\omega=\gamma H_0, \tag{9.1.4}$$

这是核磁共振的频率条件．当$H_0=1\mathrm{T}$时，各种核的共振频率多数在$10^6\sim 5\times 10^7\mathrm{Hz}$，即射频波段．

原子核可经典地看作是带有磁矩的旋转陀螺，在外磁场中它绕外磁场进动．进动的角频率$\omega_0=\gamma H_0$，称为拉莫尔角频率．式(9.1.4)的经典理解即交变电磁场角频率与拉莫尔角频率相等．

根据守恒原理，原子核状态跃迁在能量及角动量z分量上的变化差额由电磁场提供．所以激发跃迁的电磁场必须是圆偏振场，其偏振面要垂直于外磁场H_0．实验中一般是在垂直于H_0的方向加一个线偏振磁场，线偏振磁场可以分解为两个圆偏振磁场．

2. 弛豫过程、饱和及线宽

实验中面对的是含有大量原子核的宏观样品．单个原子核可以处于能量由式(9.1.3)决定的$(2I+1)$个能级中的任何一个．大量原子核组成的核自旋体系中，原子核在这些能级上的分布有一定规律．处在热平衡状态时，各能级上原子核数目满足玻耳兹曼分布．能量为E_m和$E_{m'}$的能级上的核数目之比为

$$\frac{N_m}{N_{m'}}=\exp\left(-\frac{E_m-E_{m'}}{kT}\right) \tag{9.1.5}$$

按照爱因斯坦的理论，符合选择定则的两个能级之间可以有三种跃迁：自发辐射、受激辐射和共振吸收．由于核塞曼能级之间能量差很小，自发辐射几率极小，完全可以忽略．在满足式(9.1.4)频率条件及一定偏振要求的射频场作用下只需考虑受激辐射和共振吸收．由于这两个过程的量子跃迁几率相等，所以过程的优势取决于能级上粒子的占据数．若起始状态是平衡态，低能级上核数目较多，共振吸收跃迁占优势，核自旋体系对射频场能量有净吸收．这是一个宏观效应，可以在实验中观测到．这就是核磁共振现象．由于共振吸收跃迁占优势，在射频场的持续作用下，高能级上核数目将逐渐增加，而低能级上核数目将逐渐减少，如果不存在别的过程，最终高低能级上的核数目将趋于相等，核自旋体系将不再吸收射频场的能量，这种状态叫做饱和．然而实验中可以观察到持续的核磁共振吸收，这是因为核自旋体系与晶格间有耦合，核自旋体系的能量不断地耗散给晶格热运动，从而使共振吸收在动平衡的稳恒态下持续进行．自旋体系与晶格之

* 大多数磁共振的文献和专著中磁场都用H表示，为阅读参考书及文献方便，此处仍用H和H_0表示．

间建立热平衡的过程称为自旋-晶格弛豫过程，可以近似地用指数变化规律描述，指数变化的时间常数用 T_1 表示，称为自旋-晶格弛豫时间. T_1 小是自旋-晶格耦合强的反映，可以较快地建立热平衡. T_1 大则情况相反，弛豫过程持续的时间长. 后面将看到自旋-晶格弛豫时间又叫做纵向弛豫时间.

实验中观察到的谱线都有一定宽度. 谱线增宽的原因主要有三种. 其一，自旋-自旋相互作用. 一个原子核不仅受宏观外磁场 H_0 的作用，同时还受周围其它核在这个原子核所在位置形成的微观局部磁场的作用. 由于每个原子核周围其它核的分布不尽相同，而且所有核又都处于热运动中，所以各原子核所处的局部磁场的大小和方向有一个分布，导致共振谱线有一定宽度. 其二，自旋-晶格耦合使原子核处于某一能级上的寿命缩短. 根据测不准原理，这要导致能级增宽，从而使谱线增宽. 其三，外磁场的不均匀也造成谱线增宽. 观察到的线宽是各种因素的总的效果. 后面将看到线宽可以和一个横向弛豫时间相联系.

3. 布洛赫方程及其稳态解

宏观样品中单位体积内所有原子核磁矩的矢量和组成核磁化强度矢量 $\boldsymbol{M}$,

$$\boldsymbol{M}=\sum_i \mu_i, \tag{9.1.6}$$

所有核自旋角动量的矢量和为

$$\boldsymbol{P}=\sum_i \boldsymbol{p}_i=\sum_i \boldsymbol{I}_i\hbar, \tag{9.1.7}$$

由于磁旋比 γ 是标量，所以有

$$\boldsymbol{M}=\gamma\boldsymbol{P}. \tag{9.1.8}$$

核磁共振实验中观测的是宏观量 $\boldsymbol{M}$ 的运动和变化. 布洛赫[3]曾唯象地用一组微分方程来描述 $\boldsymbol{M}$ 的运动. $\boldsymbol{M}$ 在外磁场 $\boldsymbol{H}$ 中受力矩 $\boldsymbol{M}\times\boldsymbol{H}$ 的作用，角动量的变化服从运动方程

$$\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{P}}{\mathrm{d}t}=\boldsymbol{M}\times\boldsymbol{H}, \tag{9.1.9}$$

左右两边各乘 γ，得到

$$\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{M}}{\mathrm{d}t}=\gamma\boldsymbol{M}\times\boldsymbol{H}. \tag{9.1.10}$$

实验中沿 z 方向加恒定磁场 H_0，即 $H_z=H_0$. 沿 x 方向加射频磁场 $H_x=2H_1\cos\omega t$，它可以分解为幅度为 H_1 而沿相反方向旋转的两个圆偏振场

$$\left.\begin{aligned}H_x&=H_1\cos\omega t\\ H_y&=-H_1\sin\omega t\end{aligned}\right\} \tag{9.1.11}$$

$$\left.\begin{aligned}H_x&=H_1\cos\omega t\\ H_y&=H_1\sin\omega t\end{aligned}\right\} \tag{9.1.12}$$

之和. 对于 $\gamma>0$ 的原子核，起作用的是式(9.1.11)描述的旋转磁场，式(9.1.12)描述的旋转磁场不起作用. 式(9.1.11)和 $H_x=2H_1\cos\omega t$ 等价，所以外磁场 $\boldsymbol{H}$ 有如下形式:

$$\left.\begin{aligned}H_x&=H_1\cos\omega t\\H_y&=-H_1\sin\omega t\\H_z&=H_0\end{aligned}\right\}\tag{9.1.13}$$

除了磁场影响 $\boldsymbol{M}$ 的运动变化，弛豫过程也引起 $\boldsymbol{M}$ 的变化．布洛赫假定 $\boldsymbol{M}$ 的弛豫过程可用下列式子描述：

$$\left.\begin{aligned}\frac{\mathrm{d}M_x}{\mathrm{d}t}&=-\frac{M_x}{T_2}\\\frac{\mathrm{d}M_y}{\mathrm{d}t}&=-\frac{M_y}{T_2}\\\frac{\mathrm{d}M_z}{\mathrm{d}t}&=-\frac{M_z-M_0}{T_1}\end{aligned}\right\}\tag{9.1.14}$$

实验中 $H_0\gg H_1$，H_0 所在的 z 方向为空间量子化方向．可以想见 $\boldsymbol{M}$ 的 z 分量的弛豫过程和 x、y 分量的弛豫过程不尽相同，它们分别称为纵向弛豫过程和横向弛豫过程．用半经典的矢量模型来解释，纵向弛豫是核自旋在不同的塞曼能级之间重新分布的过程，横向弛豫不改变核自旋在塞曼能级之间的分布，它是核自旋进动相位重新分布的过程．布洛赫引进了两个弛豫时间：纵向弛豫时间 T_1 和横向弛豫时间 T_2．处于平衡态时，$M_x=M_y=0$，$M_z=M_0$，M_0 叫做静磁化强度（亦称平衡磁化强度）．

$$M_0=\frac{N\mu^2(I+1)}{3kTI}H_0,\tag{9.1.15}$$

式中 N 为单位体积中核数目，μ 为式(9.1.1)决定的核磁矩，I 为核自旋量子数，k 为玻耳兹曼常数，T 为绝对温度．布洛赫还假定外磁场的作用与弛豫过程是各自独立而且可以线性叠加的．将式(9.1.14)与式(9.1.10)合并得到：

$$\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{M}}{\mathrm{d}t}=\gamma\boldsymbol{M}\times\boldsymbol{H}-\boldsymbol{i}\frac{M_x}{T_2}-\boldsymbol{j}\frac{M_y}{T_2}-\boldsymbol{k}\frac{M_z-M_0}{T_1},\tag{9.1.16}$$

这就是描述 $\boldsymbol{M}$ 运动状态的布洛赫方程．

将外磁场 $\boldsymbol{H}$ 的具体形式式(9.1.13)代入式(9.1.16)得到：

$$\left.\begin{aligned}\frac{\mathrm{d}M_x}{\mathrm{d}t}&=\gamma(M_yH_0+M_zH_1\sin\omega t)-\frac{M_x}{T_2}\\\frac{\mathrm{d}M_y}{\mathrm{d}t}&=\gamma(M_zH_1\cos\omega t-M_xH_0)-\frac{M_y}{T_2}\\\frac{\mathrm{d}M_z}{\mathrm{d}t}&=\gamma(-M_xH_1\sin\omega t-M_yH_1\cos\omega t)-\frac{M_z-M_0}{T_1}\end{aligned}\right\}\tag{9.1.17}$$

引入一个绕 z 轴以角速度 ω 旋转的旋转坐标系，式(9.1.11)描述的旋转磁场在旋转坐标系中是一个不变的磁场 $\boldsymbol{H}_1$．用旋转坐标系中的变量 u,v,M_z 代替实验室坐标系中的 M_x,M_y,M_z 描述 $\boldsymbol{M}$ 的运动，它们之间的变换关系是

$$\left.\begin{aligned}M_x&=u\cos\omega t-v\sin\omega t\\M_y&=-u\sin\omega t-v\cos\omega t\\M_z&=M_z\end{aligned}\right\}\tag{9.1.18}$$

将式(9.1.11)和式(9.1.18)对比可知，在旋转坐标系中，u 分量平行于 $\boldsymbol{H}_1$ 而 v 分量垂直于 $\boldsymbol{H}_1$。经式(9.1.18)的变换后，布洛赫方程变为旋转坐标系中的形式：

$$\left.\begin{aligned}\frac{\mathrm{d}u}{\mathrm{d}t}&=-(\omega_0-\omega)v-\frac{u}{T_2}\\ \frac{\mathrm{d}v}{\mathrm{d}t}&=(\omega_0-\omega)u-\gamma H_1M_z-\frac{v}{T_2}\\ \frac{\mathrm{d}M_z}{\mathrm{d}t}&=\gamma H_1v-\frac{M_z-M_0}{T_1}\end{aligned}\right\}\tag{9.1.19}$$

式中 $\omega_0=\gamma H_0$.

在连续波方式的实验中，式(9.1.13)的外磁场持续地作用于样品上，这时使用式(9.1.19)的稳态解即有足够满意的近似．实践中只要足够长时间保持实验条件 ω、H_0 及 H_1 不变，待瞬态项衰减趋零就算近似地建立了稳态．这时有

$$\frac{\mathrm{d}v}{\mathrm{d}t}=\frac{\mathrm{d}u}{\mathrm{d}t}=\frac{\mathrm{d}M_z}{\mathrm{d}t}=0,\tag{9.1.20}$$

式(9.1.19)变为一组代数方程，其解为

$$u=\frac{\gamma H_1(\omega_0-\omega)T_2^2}{1+(\omega_0-\omega)^2T_2^2+\gamma^2H_1^2T_1T_2}M_0\tag{9.1.21}$$

$$v=-\frac{\gamma H_1T_2}{1+(\omega_0-\omega)^2T_2^2+\gamma^2H_1^2T_1T_2}M_0\tag{9.1.22}$$

$$M_z=\frac{1+(\omega_0-\omega)^2T_2^2}{1+(\omega_0-\omega)^2T_2^2+\gamma^2H_1^2T_1T_2}M_0\tag{9.1.23}$$

u、v、M_z 是磁化强度矢量在恒磁场 H_0 及射频旋转磁场的共同作用下在旋转坐标系中的三个分量．H_0，ω，H_1 不变时它们在旋转坐标系中是常量，如果在实验室坐标系中观测，M_z 仍为常量，而 $\boldsymbol{M}$ 的横向分量则以角频率 ω 旋转．把样品置于线圈中，旋转的横向分量使线圈磁通量随时间变化并感应出交变信号．用一定的实验手段可以分别检测出与 $\boldsymbol{H}_1$ 平行的 u 分量及 $\boldsymbol{H}_1$ 垂直的 v 分量．式(9.1.21)和式(9.1.22)中 u 和 v 对$(\omega_0-\omega)$的依赖关系如图 9.1.1 所示。



图 9.1.1　核磁共振的吸收信号与色散信号

v 分量与 $\boldsymbol{H}_1$ 垂直，它的大小决定核自旋体系吸收射频场能量的速率．吸收功率与 v 的大小、射频场幅度及射频场频率成正比：

$$W=(\boldsymbol{v}\times\boldsymbol{H}_1)\cdot\boldsymbol{\omega}=|v|H_1\omega,\tag{9.1.24}$$

所以 v 称为吸收信号．实验中一般观察 v，核磁共振谱线一般指图 9.1.1 中的吸收曲线．当 $\omega=$

ω_0时，吸收信号有极大值，这是共振特性.通常取吸收信号高度一半处的频率差为线宽，有时称为半高线宽(如果实验中是改变磁场，则取吸收信号高度一半处磁通密度之差为线宽).式(9.1.22)分母中的第三项$\gamma^2H_1^2T_1T_2$称为饱和因子，如果射频场太强，饱和因子较大，由于饱和效应、吸收信号变弱. 一般实验条件选取$\gamma^2H_1^2T_1T_2\ll1$，由式(9.1.22)可得到以角频率标度的半高线宽$\Delta_{\frac{1}{2}}$有如下数值：

$$\Delta_{\frac{1}{2}}=\frac{2}{T_2}^{*}. \tag{9.1.25}$$

若为得到最佳信噪比，则取$\gamma^2H_1^2T_1T_2=1$，此时谱线增宽.

u分量与$\boldsymbol{H}_1$平行，它与核自旋体系对射频场能量的吸收无关. 由于u与$\boldsymbol{H}_1$平行，u的大小对电磁波在样品中的传播速度有影响，所以u称为色散信号. 当饱和因子很大时，色散信号的极值并不变小，在寻找位置未知的谱线时，常先观测色散信号.

吸收信号和色散信号对$(\omega_0-\omega)$的依赖关系可以通过Kramers-Krönig关系互推[4]. 用布洛赫方程描述核磁化强度矢量的运动只是近似，在液体样品中近似得较好，在固体样品中近似得较差.

4. 脉冲射频场作用下核磁化强度矢量的运动

脉冲波方式实验中，射频场以脉冲方式加到样品上. 与连续波方式相似，在实验室坐标系中恒定磁场H_0加在z方向，射频场加在x方向. 外磁场仍有式(9.1.13)的形式，不同之处是射频场仅持续很短的时间，脉冲过后射频场为零而恒磁场不变. 即$\boldsymbol{H}$为

$$\left.\begin{aligned}&\boldsymbol{H}=\boldsymbol{i}H_1\cos\omega_1t-\boldsymbol{j}H_1\sin\omega_1t+\boldsymbol{k}H_0 \quad (0\leqslant t\leqslant\tau)\\&\boldsymbol{H}=\boldsymbol{k}H_0 \quad (t>\tau)\end{aligned}\right\} \tag{9.1.26}$$

这里射频场角频率用ω_1表示.

脉冲宽度$\tau\ll T_1,T_2$. 在脉冲持续的时间内可以忽略弛豫的影响. 若射频场频率满足共振条件(9.1.4)，旋转坐标系中的布洛赫方程(9.1.19)可简化为

$$\left.\begin{aligned}&\frac{\mathrm{d}u}{\mathrm{d}t}=0\\&\frac{\mathrm{d}v}{\mathrm{d}t}=-\gamma H_1M_z\\&\frac{\mathrm{d}M_z}{\mathrm{d}t}=\gamma H_1v\end{aligned}\right\} \tag{9.1.27}$$

若初始条件为$u=v=0,M_z=M_0$，则得到式(9.1.27)的解：

$$\left.\begin{aligned}&u=0\\&v=M_0\sin(\gamma H_1t)\\&M_z=M_0\cos(\gamma H_1t)\end{aligned}\right\} \tag{9.1.28}$$

即脉冲射频场作用下，在旋转坐标系中观察，$\boldsymbol{M}$将绕u轴在vz平面上以角速度γH_1转动，其绝对值不变. 调节射频脉冲的幅度H_1和宽度τ，使

* 符号$\Delta_{\frac{1}{2}}$并没有普遍采用. 有人用$\Delta H,\Delta\omega$,或$\Delta H_{\frac{1}{2}},\Delta\omega_{\frac{1}{2}}$等符号.

$$\gamma H_1\tau=90°,\tag{9.1.29}$$

这样的脉冲叫 90° 脉冲. 在 90° 脉冲作用下磁化强度矢量被扳倒到 xy 面上,并形成最大的横向分量.当 $t>\tau$ 时,脉冲射频场不存在,磁化强度矢量绕恒磁场 H_0 作自由进动,在旋转坐标系中,$\boldsymbol{M}$ 相对静止,考虑到弛豫作用(观测时间远大于 τ)其变化规律为

$$\left.\begin{aligned}u&=0 &(9.1.30)\\ v&=M_0\mathrm{e}^{-t/T_2} &(9.1.31)\\ M_z&=M_0(1-\mathrm{e}^{-t/T_1}) &(9.1.32)\end{aligned}\right\}$$

式中的 t 应为$(t-\tau)$,把时间起点移动后表达式较为简单. 式(9.1.31)的横向分量 v 在实验室坐标系中是一个以角速度 $\omega_0=\gamma H_0$ 旋转的磁矩,它在样品线圈中感应出振幅指数衰减的电动势,称为自由感应衰减(free induction decay)信号,简称 FID. 若射频场频率并不精确满足共振条件,而且检测 FID 信号时又以射频场频率为参考信号频率作相敏检波,则检出的 FID 信号为

$$v=M_0\mathrm{e}^{-t/T_2}\cos(\omega_0-\omega_1)t.\tag{9.1.33}$$

FID 信号如图 9.1.2 所示.

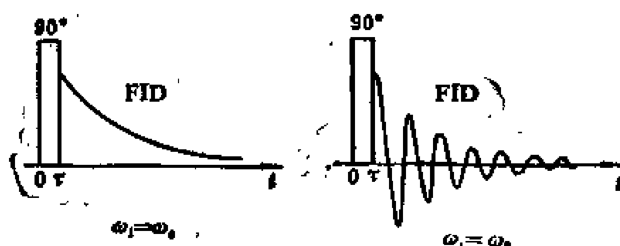


图 9.1.2 90°脉冲之后的 FID 信号

式(9.1.33)是时间的函数,它是核磁共振信号在时间域的形式. 将式(9.1.33)作傅里叶变换可以得到频率域的函数:

$$F(\omega)=\int_{-\infty}^{\infty}v(t)\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega t}\mathrm{d}t.\tag{9.1.34}$$

利用公式 $\cos(\omega_0-\omega_1)t=\frac{1}{2}\{\exp[\mathrm{i}(\omega_0-\omega_1)t]+\exp[-\mathrm{i}(\omega_0-\omega_1)t]\}$ 并考虑到 $t<0$ 时 $v(t)=$ $=0$,令 $\Delta\omega=\omega_0-\omega_1-\omega$,$\Delta\omega'=\omega_0-\omega_1+\omega$,式(9.1.34)的变换有如下结果:

$$F(\omega)=-\frac{1}{2}M_0T_2\left(\frac{1+\mathrm{i}\Delta\omega T_2}{1+\Delta\omega^2T_2^2}+\frac{1-\mathrm{i}\Delta\omega' T_2}{1+\Delta\omega'^2T_2^2}\right),\tag{9.1.35}$$

式中括弧内的两项应舍去一项. 因为无论 ω_1 大于 ω_0 或小于 ω_0,只要两者之差的绝对值相等,FID 信号有相同的形式. 傅里叶变换得到的频域函数的两项分别表示 ω_1 大于 ω_0 和 ω_1 小于 ω^0 的情况,可以根据实验中的实际情况保留其中一项. 保留项的实部为 v 信号,虚部为 u 信号,i 表示 u 信号与 v 信号相位差 90°. 式(9.1.35)与式(9.1.21)、(9.1.22)比较,分母中少了一项饱和因子. 说明脉冲波方式没有饱和效应,脉冲波方式得到的频域函数的形式和连续波方式得到的信号相同,而大小和连续波方式在 $\gamma^2H_1^2T_1T_2=1$ 的条件下得到的信号强度一样(假定样品的 T_1

$\approx T_2$). 所以由单次 FID 信号经傅里叶变换得到的谱图与连续波方式得到的谱图相同而信噪比相近.

5. 磁偶极相互作用,电四极矩作用,奈特移位

以上讨论了原子核在外磁场中形成的塞曼能级及射频场激发下核在其塞曼能级之间跃迁形成的吸收谱线. 如果核磁共振只能形成式(9.1.21)、(9.1.22)即图 9.1.1 描述的谱线,则它的用途只能是测量核常数和测量磁场. 实际上物质内部各种固有的相互作用都对核磁共振谱线的位置、线宽和形状产生影响,物质内部的运动和变化也会使共振谱线发生变化. 因而研究核磁共振谱可以得到物质内部相互作用和物质内部运动(例如相变和扩散)的信息. 这里不打算详尽说明所有的相互作用,而只简述固体样品中几种主要的相互作用.

(1) 磁偶极相互作用

具有磁矩的原子核在其周围产生磁场, 每个原子核都处在周围别的原子核磁矩产生的磁场之中(包括同类的核与不同类的核). 因此有磁矩的原子核之间有磁偶极相互作用(或简称偶极相互作用). 磁矩 $\boldsymbol{\mu}_1$ 和 $\boldsymbol{\mu}_2$ 之间经典的相互作用能为:

$$E=\frac{\boldsymbol{\mu}_1\cdot\boldsymbol{\mu}_2}{r^3}-\frac{3(\boldsymbol{\mu}_1\cdot\boldsymbol{r})(\boldsymbol{\mu}_2\cdot\boldsymbol{r})}{r^5}, \tag{9.1.36}$$

这里 $\boldsymbol{r}$ 是 $\boldsymbol{\mu}_1$ 到 $\boldsymbol{\mu}_2$ 的矢径. 一般情况下 $\boldsymbol{\mu}_1$、$\boldsymbol{\mu}_2$ 可能是两种不同的核磁矩. $\boldsymbol{\mu}_1=\gamma_1\hbar\boldsymbol{I}_1$, $\boldsymbol{\mu}_2=\gamma_2\hbar\boldsymbol{I}_2$. N 个核自旋之间偶极相互作用的哈密顿算符为

$$\mathscr{H}_D=\frac{1}{2}\sum_{j=1}^{N}\sum_{k=1}^{N}\gamma_j\gamma_k\hbar^2\left[\frac{\boldsymbol{I}_j\cdot\boldsymbol{I}_k}{r_{jk}^3}-\frac{3(\boldsymbol{I}_j\cdot\boldsymbol{r}_{jk})(\boldsymbol{I}_k\cdot\boldsymbol{r}_{jk})}{r_{jk}^5}\right], \tag{9.1.37}$$

式中求和号不包括 $j=k$ 的一项, 因为对 j 对 k 求和使每个核使用了两次, 所以要乘因子 1/2. 一般实验条件下,式(9.1.37)的偶极相互作用能比式(9.1.2)的塞曼能小得多, 原则上可以将偶极相互作用作为微扰来处理. 实际上当N很大时,即使作为微扰处理,计算也是十分困难的. 由于偶极相互作用与距离的三次方成反比,可以先计算最近邻的作用得到谱线的结构,然后再考虑远处核的作用,使谱线有一定展宽. 作为特例, 每个原子核只有一个近邻的情况是最为简单的. 这样的样品称为二核体系. 例如有结晶水的晶体样品中每个水分子中的两个氢核便组成一个二核体系.

对于两个$I=\frac{1}{2}$的同类核组成的二核体系,式(9.1.37)可以化简, 并求得塞曼项加上偶极作用项的能量本征值为

$$\begin{cases}E_1=\gamma\hbar H_0+\frac{1}{4}\gamma^2\hbar^2r^{-3}(1-3\cos^2\theta) & (9.1.38)\\ E_2=0 & (9.1.39)\\ E_3=-\frac{1}{2}\gamma^2\hbar^2r^{-3}(1-3\cos^2\theta) & (9.1.40)\\ E_4=-\gamma\hbar H_0+\frac{1}{4}\gamma^2\hbar^2r^{-3}(1-3\cos^2\theta) & (9.1.41)\end{cases}$$

这里 r 是二核距离，θ 是二核连线与外磁场夹角．进一步求出相应的本征函数，可知 E_1, E_3, E_4 为对称态，而 E_2 为反对称态．选择定则为 $\Delta m=\pm 1$，而 E_2 与其它对称态之间的跃迁是禁戒的．由此可得到共振跃迁的频率条件为

$$\begin{cases} \omega_1=\gamma H_0+\dfrac{3}{4}\gamma^2\hbar r^{-3}(1-3\cos^2\theta) & (9.1.42) \\ \omega_2=\gamma H_0-\dfrac{3}{4}\gamma^2\hbar r^{-3}(1-3\cos^2\theta) & (9.1.43) \end{cases}$$

即 $I=\frac{1}{2}$ 的同类核的二核体系的谱线分裂为两条，裂距为

$$\Delta\omega=\frac{3}{2}\gamma^2\hbar r^{-3}(1-3\cos^2\theta). \qquad (9.1.44)$$

若样品为单晶，两条谱线的裂距随二核连线与外磁场夹角 θ 而变化．除了最近邻原子核的作用之外，远处的核的偶极作用使谱线展宽．二核体系单晶样品的典型谱线如图 9.1.3 所示．测量二核体系的核磁共振谱的裂距可以得到核间距离、取向等结构的信息.[5]

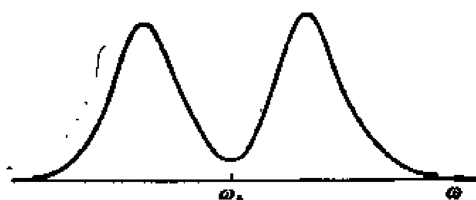


图 9.1.3 二核体系的谱线

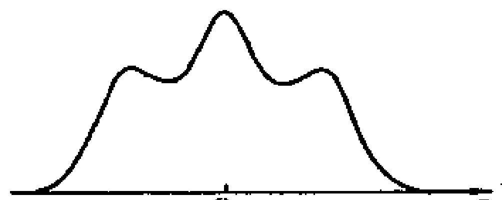


图 9.1.4 三核体系的谱线

如果近邻有两个，便组成三核体系，三核体系的典型谱线如图 9.1.4 所示．若近邻数目更多或没有明显的近邻，偶极相互作用的结果是形成没有明显结构的宽谱线．

对于被偶极相互作用展宽的共振谱线，一般不再具有如图 9.1.1 所示的典型形状，不能用式(9.1.22)所谓洛伦兹线型来描述．吸收信号强弱随角频率变化的关系可一般地用线型函数 $f(\omega)$ 或经归一化的 $g(\omega)$ 来描述．实际观测到的共振谱线形状复杂，往往不能用解析式表达．这时不能用半高线宽来衡量其宽度，而以如下定义的二次矩

$$\langle\Delta\omega^2\rangle=\frac{\int_0^\infty(\omega-\langle\omega\rangle)^2 f(\omega)\mathrm{d}\omega}{\int_0^\infty f(\omega)\mathrm{d}\omega} \qquad (9.1.45)$$

作为谱线宽度的量度，其中 $\langle\omega\rangle$ 为谱线重心的角频率(即平均角频率)

$$\langle\omega\rangle=\frac{\int_0^\infty \omega f(\omega)\mathrm{d}\omega}{\int_0^\infty f(\omega)\mathrm{d}\omega} \qquad (9.1.46)$$

可以根据原子核之间的偶极相互作用从理论上计算二次矩的大小，其关系如下：[6]

$$\langle\Delta\omega^2\rangle=\frac{3}{4}\gamma^4\hbar^2\frac{I(I+1)}{N}\sum_j\sum_k(3\cos^2\theta_{jk}-1)^2 r_{jk}^{-6}$$

$$+\frac{1}{3}\gamma^2\gamma_1^2\hbar^2\frac{I_1(I_1+1)}{N}\sum_j\sum_{k'}(3\cos^2\theta_{jk'}-1)^2 r_{jk'}^{-6}+\cdots \qquad (9.1.47)$$

式中第一项为观测的原子核之间的相互作用的贡献,第二项为与观测核不同类的核的贡献,如果不同类核不只一种则有第三项、第四项等. N 为观测核的数目,r_{jk} 为相互作用的两核距离,θ_{jk} 为 r_{jk} 与外磁场夹角. $\gamma_1, I_1, r_{jk'}$ 及 $\theta_{jk'}$ 为与观测核不同类核的磁旋比,自旋量子数,与观测核间距离及到观测核连线与外磁场间的夹角.

实验中记录下核磁共振谱图,按式(9.1.45)的定义求得二次矩$\langle\Delta\omega^2\rangle$,根据式(9.1.47)便可以得到样品的结构参数. 一个很好的例子是 E. R. Andrew 等人[7]利用低温下苯(C_6H_6)和同位素取代的苯($C_6H_3D_3$)的固体粉末样品中氢核磁共振谱的二次矩测定了苯分子中相邻氢核之间的距离,并根据二次矩与温度关系的测量推断出,在 90K 时固态的苯分子开始绕其六次轴旋转. 粉末样品的二次矩与结构之间的关系式较为简单,见式(9.1.61).

(2) 四极矩作用[8]

核自旋量子数 $I>\frac{1}{2}$时,核电四极矩不为零. 它与晶体电场之间有相互作用能,其哈密顿算符为

$$\mathscr{H}_Q=\frac{eQ}{2I(2I-1)}\boldsymbol{I}\cdot\overrightarrow{V}\cdot\boldsymbol{I}, \qquad (9.1.48)$$

eQ 为核电四极矩,$\overrightarrow{V}$是核处电场梯度张量. 在实验室坐标系中可写成:

$$\mathscr{H}_Q=\frac{eQ}{4I(2I-1)}\Big\{(3I_z^2-I^2)V_{zz}+(I_+I_z+I_zI_+)(V_{xz}-\mathrm{i}V_{yz}) + (I_-I_z+I_zI_-)(V_{xz}+\mathrm{i}V_{yz})+I_+^2\left[\frac{1}{2}(V_{xx}-V_{yy})-\mathrm{i}V_{xy}\right] + I_-^2\left[\frac{1}{2}(V_{xx}-V_{yy})+\mathrm{i}V_{xy}\right]\Big\}, \qquad (9.1.49)$$

式中 $V_{xx}, V_{yy}, V_{zz}, V_{xy}, V_{xz}, V_{yz}$ 为电场梯度张量在实验室坐标系中的分量, I_+、I_- 为上升算符和下降算符,$I_+=I_x+\mathrm{i}I_y$, $I_-=I_x-\mathrm{i}I_y$. 在晶体场主轴坐标系中 $\vec{V}$ 的非对角分量皆为零, 有最简单的形式. 选取晶体场主轴坐标系为 x^P、y^P、z^P,使得

$$|V_{xx}^P|\leqslant|V_{yy}^P|\leqslant|V_{zz}^P|. \qquad (9.1.50)$$

这样选定坐标系后,可以定义下面两个量:

$$eq=V_{zz}^P, \qquad (9.1.51)$$

$$\eta=\frac{V_{xx}^P-V_{yy}^P}{V_{zz}^P}, \qquad (9.1.52)$$

e 为电子电荷,η 称为晶场非对称系数,它反映晶场的非对称性,是一个无量纲量, $0\leqslant\eta\leqslant1$. 这样晶体场梯度张量 $\boldsymbol{V}$ 可以用 eq、η 和三个主轴的方向等五个量来表示.

在$\mathscr{H}_Q$ 比式(9.1.2)表示的塞曼能小得多的所谓强场情况下. 把塞曼分裂作为零级近似,而四极矩作用看作微扰,可以求得跃迁频率的修正值. 用 $\omega_m^{(1)}$ 表示磁量子数为 m 和 $(m-1)$ 的两个能级之间跃迁的角频率一级修正值

$$\omega_m^{(1)}=\frac{3e^2qQ}{4I(2I-1)\hbar}\left(\frac{1}{2}-m\right)(3\cos^2\theta-1+\eta\sin^2\theta\cos2\varphi),\tag{9.1.53}$$

式中 θ 为 z^P 与 z(恒磁场 H_0 的方向)的夹角，φ 为 x^P 与(z,z^P)平面的夹角，$e^2qQ/\hbar$ 称为以频率为单位的四极矩耦合常数．零级近似的跃迁角频率即式(9.1.4)所示：

$$\omega_m^{(0)}=\omega^{(0)}=\gamma H_0.\tag{9.1.54}$$

修正后的跃迁角频率为

$$\omega_m=\omega^{(0)}+\omega_m^{(1)}.\tag{9.1.55}$$

由于m取不同值时，频率修正值不同，核磁共振谱线分裂为 $2I$ 条．对于 I 为半整数的核，其中心峰$\left(m=\frac{1}{2}\rightarrow m=-\frac{1}{2}\text{的跃迁}\right)$和无四极矩作用时的位置相同，两侧有随晶体取向变化而变化的等距对称排列的伴峰(卫星峰)．典型的谱线如图 9.1.5 所示．

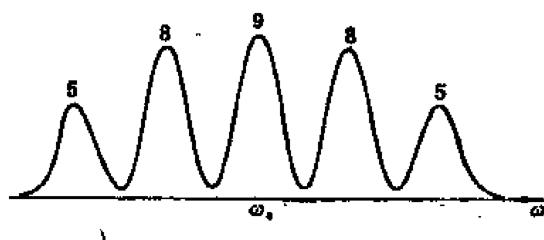


图 9.1.5 $I=\frac{5}{2}$核的四极矩分裂 NMR 谱(参数为相对强度)

如果进一步考虑二级修正，则中心峰也有移位，伴峰位置不对称．[16]

图 9.1.5 所示谱线有一定宽度，主要是由于偶极相互作用所致，这是 $\mathscr{H}_D<\mathscr{H}_Q$ 情况下的谱图．若 $\mathscr{H}_D>\mathscr{H}_Q$，则观察不到谱线的分裂，只能看到谱线在偶极作用增宽的基础上进一步增宽．

观测四极矩分裂谱可以测定四极矩耦合常数，随着样品取向不同，伴峰位置变化，借此可确定电场梯度张量主轴系的取向．电场梯度张量反映被观测核所在位置的局域对称性：低对称情况下，一般 $\eta\neq0$；核位有三次或更高次的对称轴时 $\eta=0$(此时为轴对称电场)；具有立方对称的核位上没有四极矩效应．所以通过四极矩效应的实验分析可以提供晶体内部对称性的信息以及对称性发生变化的信息．这对研究固体的结构及相变都极有意义．例如无公度(incommensurate)相近年来颇受关注，而核磁共振是研究这个课题的有力手段之一．[9]

(3) 奈特移位[10]

金属态物质中原子核的核磁共振谱线与同种核在非金属态下(例如在化合物中)的核磁共振谱线相比，有明显的移位．绝大多数核在金属态下核磁共振谱线向高频方向移位(在相同的磁场下比较)，若在相同频率下比较则金属共振谱线出现在低场方向，移位值与共振场强成正比，比值 k 称为奈特移位常数，

$$k=\frac{\omega_m-\omega_0}{\omega_0},\tag{9.1.56}$$

式中 ω_0 是非金属态参照样品中的共振频率，ω_m 是同一核在金属态样品中的共振频率．k 的数值一般在 $10^{-3}\sim10^{-2}$ 量级．如果在相同频率下比较，可用下式计算：

$$k=\frac{H_0-H_m}{H_0},\tag{9.1.57}$$

式中 H_0 为参照样品中的共振磁场磁通密度，H_m为金属样品中共振磁场的磁通密度.

奈特移位主要来源于费米直接接触作用. 当外磁场使 s 带电子自旋发生极化时（泡利顺磁性），由于 s 电子波函数在核位不是零，这种极化就直接接触式地作用到核上. 可以把上述电子自旋统计上不配对对核的影响用一个附加局部场来等效，显然其大小与诱导它的外加磁场强度成正比. 其结果造成共振频率有一小的移位. 奈特移位还有更复杂的机构. 例如过渡金属中的所谓费米间接接触作用所造成的负向移位. 金属中某种核的奈特移位往往是几种机构的总表现，一般说来可能是各向异性的.

由于奈特移位关系到金属中电子的状态，它提供研究金属能带结构的信息.

9.1.2 实验方法及装置

1. 小调场方法

固体样品的核磁共振谱线宽度一般为几 kHz 到几十 kHz （液体样品的线宽在 1Hz 量级），由于谱线宽，信号较弱. 为了提高观测的灵敏度和稳定性，在连续波方式的波谱仪中一般采用小调场观察微分曲线的办法. 不加调制时，实验中固定射频场频率而慢慢改变恒磁场的磁通密度，可以得到如图 9.1.1 的吸收曲线(相当于改变式(9.1.22) 中的 ω_0 而固定 ω). 如果在恒磁场上叠加一个正弦调制磁场，

$$H=H_s+H_m\cos\omega_m t,\tag{9.1.58}$$

调制幅度 H_m 小于线宽，恒定磁场的磁通密度 H_s 随时间作缓慢的线性扫描. 当 H_s 缓慢通过共振区时，得到角频为 ω_m 而幅度正比于吸收曲线斜率的正弦信号，如图 9.1.6(a). 此信号从核磁共振探测器(探头)输出，经锁相放大器或相敏检波器后，变为缓变直流电压，即得到吸收信号的微分曲线. 如图 9.1.6(b)、由于最后得到的是缓变直流电压，可以用 RC 低通滤波器将噪声及干扰滤除. 时间常数 RC 越大，通频带越窄(H_s 的扫描速度要相应放慢)，信噪比就越高. 用这种方

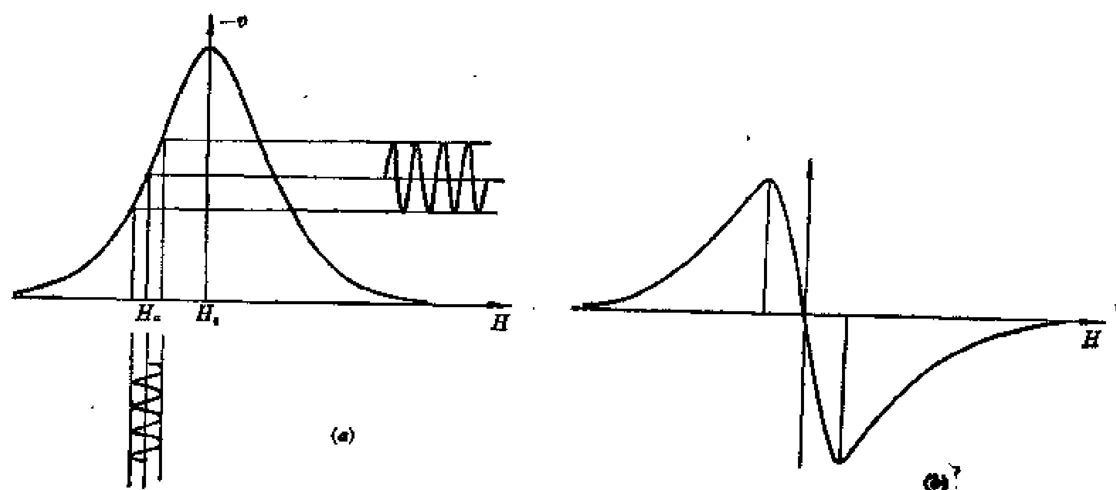


图 9.1.6(a) 小调场及其信号　(b) 相敏检波后的微分曲线

法大致可将信噪比提高两个数量级.

在微分曲线中习惯取两个极值之间的间隔作为吸收曲线的线宽,有时用符号 Δ_{PP} 表示*,称为峰峰宽度.它可以用频率标度,也可以用磁场标度.对于同一条共振谱线,Δ_{PP} 与 $\Delta_{1/2}$ 数值一般不等,其差异随线型而异.

2. 连续波小调场核磁共振波谱仪

商品核磁共振波谱仪多数为液体高分辨率波谱仪.有的仪器配有宽谱探头或观测宽谱线的附件,用来观测固体样品的核磁共振信号很方便.若无合适的成套仪器,可以参考图 9.1.7 装配一套宽谱核磁共振观测系统.作为一般性观测而不是精密测量,下面对系统各部分提出一些指标不高的建议.

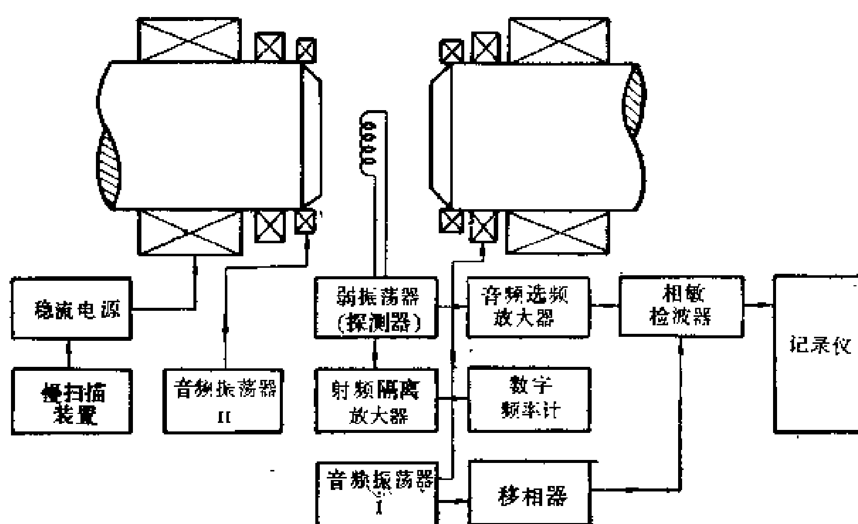


图 9.1.7 连续波小调场核磁共振波谱仪框图

(1) 磁场

磁通密度 0.5～1T,样品体积内磁场不均匀度小于 0.05mT 即可.励磁电流的稳定度优于 1×10^{-4}/10min,采用市售质量较好的稳压电源可达到此要求.如市售稳压电源达不到此要求,可自制一级稳流装置(将稳压电源输出作为稳流级的输入,稳流级输出供给磁铁).慢扫描装置可用机械式或用电子电路实现,在稳压电源中改变取样电压或改变基准电压皆可.若加了稳流级,可在稳流级实现慢扫描.扫描时间设 1min、3min、10min 三档即可.扫描幅度取 1mT、2mT、5mT 三档.音频振荡器 I 作小调场用,要求输出 3～5W 功率,频率在几十 Hz～几百 Hz 中任选(注意要避开市电干扰).音频振荡器 II 是作边带调制时使用的(见 9.1.2,3),输出功率 3～5W,为达到边带调制的要求,调制线圈应缩小尺寸并放在磁极前端或套在样品线圈外面.音频选频放大器需 10^3～10^4 倍电压放大,通带中心频率即音频振荡器 *I* 选定的频率.记录仪可用自动记录电子电位差计或 X-Y 函数记录仪.移相器采用任何形式的正弦波移相器皆可,移相范围 0～180°(0～100° 亦可).

* 符号 Δ_{PP} 没有普遍采用,有人用 ΔH_{PP}、Δ 等符号,有人称之为拐点间宽度.

(2) 探测器

可采用安德逊电桥[11]或布洛赫式的核感应探头[12]，用这两种形式的探头则还需射频振荡源和射频放大器．为简单起见可以采用弱振荡器(或称边缘振荡器,临界振荡器)，具体电路可采用图 9.1.8 的形式．

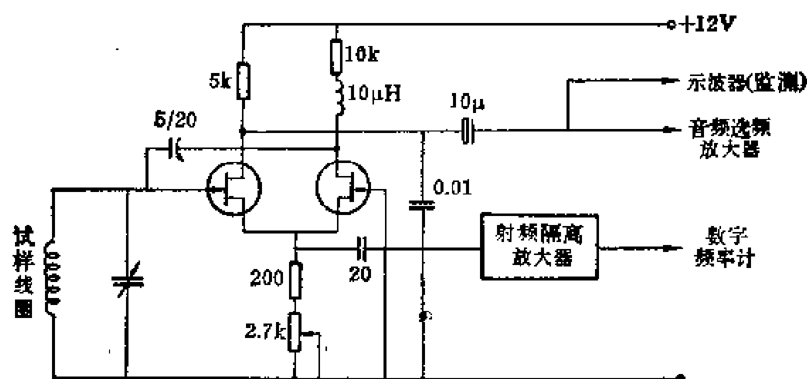


图 9.1.8 弱振荡器电原理图

(3) 相敏检波器

核磁共振探测器输出角频率为 ω_m 的正弦信号经过锁相放大器后，提高了信噪比并变成缓变直流电压，可以在记录仪上记录吸收信号的微分曲线．如果没有锁相放大器，可以自装相敏检波器(如图 9.1.9 所示)．若使用锁相放大器，则音频选频放大器的放大倍数不必太大．用自装的相敏检波器，则音频选频放大器的放大倍数要大些．

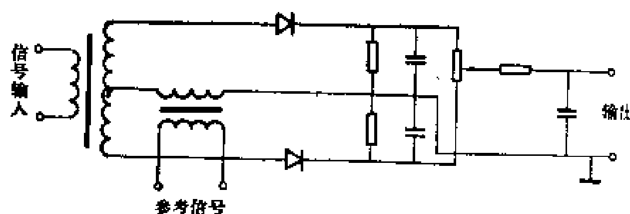


图 9.1.9 相敏检波器电原理图

(4) 样品转向装置及方向的测量

以单晶样品作偶极作用谱或四极矩作用谱测量时，谱线随晶轴与磁场夹角变化而变化．需要有能使样品绕垂直于磁场方向的转轴随意转向的装置，还需要测出转动的角度．如果磁铁是可以转动的，可将样品线圈沿磁铁转轴放入磁场中，实验中转动磁铁来改变晶轴与磁场夹角则更为方便．

3. 线宽、移位及线间距的测量

为了测量核磁共振谱线的线宽、移位及谱线之间的距离，可以采用多种办法．比较方便而且准确的是采用边带法．在小调场方法基础上另加一组调制线圈（最好在靠近样品线圈处加小尺寸的线圈)，通以音频电流(频率约 1～20kHz) 产生另一种频率的调制磁场 $H_{m_2}\cos\omega_{m_2}t$．当调制幅度 H_{m_2} 足够大，使得

$$\frac{\gamma H_{m_2}}{\omega_{m_2}}>1 \tag{9.1.59}$$

时，将出现明显的边带信号．式中 γ 为观测核的磁旋比．边带调制下得到的谱图如图 9.1.10 所示．

图中主带信号与各边带信号等间隔排列，其间隔距离为(磁场扫描时)

$$\Delta H=\frac{\omega_{m_2}}{\gamma} \tag{9.1.60}$$

将边带调制下的谱图与小调场下得到的观测核吸收信号微分曲线记录在同一张图上，可以很方便地测量线宽及线间距．为了使边带信号窄而尖锐，作边带调制测量时，试样应换用含有同类核的液体(或溶液)样品．小调场的调制幅度 H_m 要相应变小，同时相敏检波后的滤波时间常数也要相应变小．

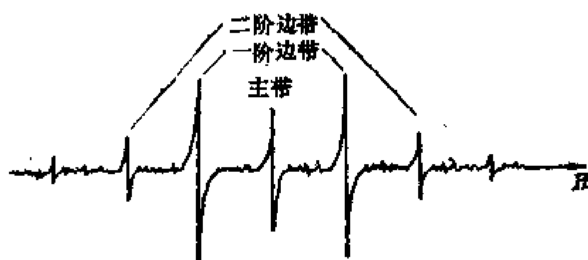


图 9.1.10 边带调制下得到的谱图

另外也可以利用核磁共振测场仪测出磁场的变化值，从而标定线宽和线间距．

4. 多晶和粉末谱

对于有方向依赖性的共振吸收来说，多晶或粉末样品的共振谱形状不同于单晶，因为它记录的是许多不同取向的单晶谱线叠加的结果．如果互作用情况简单，在统计上合理地认为取向完全无规的前提下，可得到这种谱线叠加结果即所谓粉末谱型的解析表达．例如两个 $I=\frac{1}{2}$ 同类核形成的二核体系的粉末样品，其偶极作用的理论谱型如图 9.1.11 虚线所示，图中实线是二核体系微观环境涨落引起展宽后的实际结果．$I=\frac{3}{2}$的核在轴对称电场梯度作用下，仅考虑四极矩一级效应的理论粉末谱型如图 9.1.12 虚线所示，展宽后为实线．

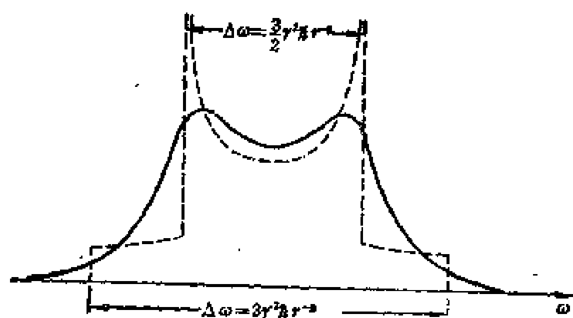


图 9.1.11 二核体系粉末样品理论谱

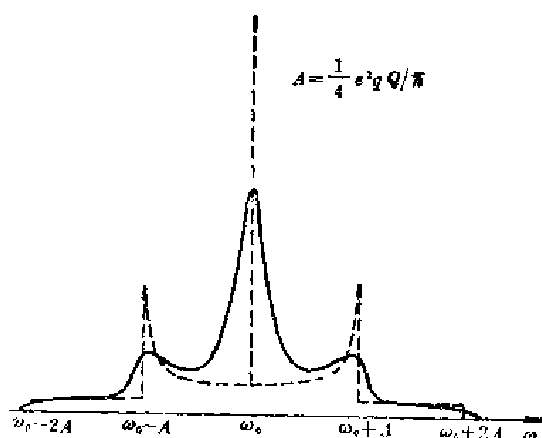


图 9.1.12 $I=\frac{3}{2}$核四极矩作用粉末样品理论谱

共振谱线二次矩与结构的关系式(9.1.47)在粉末试样时变为

$$\langle\Delta\omega^2\rangle=\frac{3}{5}\gamma^4\hbar^2\frac{I(I-1)}{N}\sum_j\sum_k r_{jk}^{-6}+\frac{4}{15}\gamma^2\gamma_1^2\hbar^2\frac{I_1(I_1+1)}{N}\sum_j\sum_k r_{jk}^{-6}+\cdots \tag{9.1.61}$$

对粉末样品来说，实验上样品的方位安置已无意义．与单晶谱线相比，粉末谱型漫散，信噪

比差，因而测量精度也降低.

以上三例涉及的互作用单纯，而且方向依赖实际上仅与 θ 角有关，因而容易得到粉末谱型的解析表达. 这种情况下，理论计算和实验实测的谱型两者都有一些意义明确的特征参数(如分裂的裂距，伴峰距离，二次距等)，便于相互比较，并由此直接地获得物质内部结构信息. 但有时会遇到更为复杂的情况. 例如合金粉末样品的核磁共振信号就综合了四极矩作用奈特移位效应. 对于结构对称性低的物质，上述两种效应的张量描述不能约简，因而方向依赖不仅与 θ 角有关而且与 φ 角有关. 对于这类多效应综合、互作用复杂的情况很难得到线型函数的解析表达. 由于实际线型十分复杂，上述线型中的一些特征参数也失去意义. 这时要用数值计算方法(或称计算机拟谱方法)[13,16]. 其主要步骤如下：①列出对于单晶综合了几种相互作用的共振频率方向依赖公式；②将 4π 立体角等分为 N 份；③把一定的覆盖频域分成 M 个相等的间隔；④计算取向落在某一立体角元内的单晶共振谱中各共振峰频率，按值分别把它们归入对应的频率间隔中；⑤对 N 个立体角元重复上述手续，然后统计每个频率间隔中归入的共振峰频率的次数，得到离散的共振峰频率归入数目对频率的依赖关系直方图即反映粉末谱型轮廓；⑥对直方轮廓作单线(一般是高斯线型)卷积便得到最后结果.

在计算单晶共振谱各共振峰频率时要涉及一系列参数(如四极矩耦合常数，晶场非对称参数、奈特移位及高斯卷积宽度等). 一般先设定一套参数然后计算，得到理论线型与实测谱图比较. 如果拟合不够好，则调整参数重新计算. 使理论谱型与实测谱图呈最佳拟合的一套参数即反映所研究物质宏观和微观的种种特性.

5. 脉冲傅里叶变换核磁共振波谱仪简介

基本原理中介绍了脉冲波方法得到 FID 信号经傅里叶变换后可得到与连续波方式相同的波谱，且信噪比相近. 由于连续波方式的实验装置较简单，早期的核磁共振波谱仪大多数采用连续波方式. 连续波方式记录一张谱图大致需要几分钟～几十分钟，而脉冲波方式采集一次 FID 信号只需几秒钟或更短的时间，容易实现多次累加，从而提高信噪比，另外脉冲波方式波谱仪在

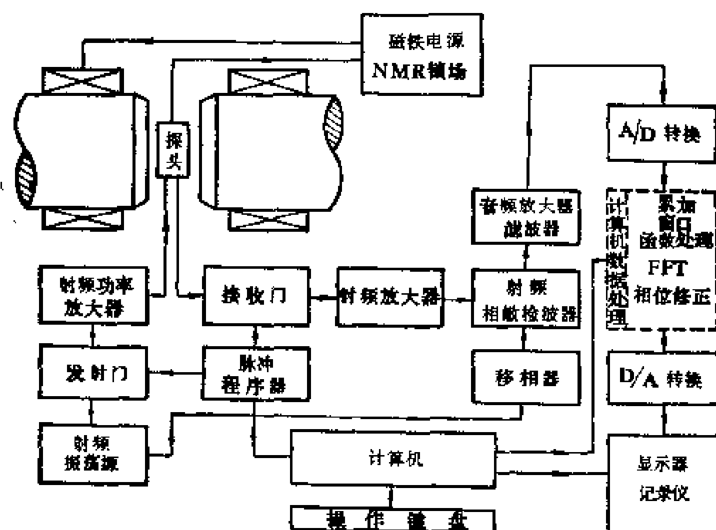


图 9.1.13 脉冲傅里叶变换核磁共振波谱仪基本框图

进行测量时有更多的灵活性．六十年代实现了用电子计算机进行快速傅里叶变换（简称FFT），很快就在核磁共振实验技术中应用．自七十年代以来，脉冲傅里叶变换波谱仪发展很快．脉冲傅里叶变换核磁共振波谱仪的基本框图如图 9.1.13 所示．

早期的脉冲傅里叶变换波谱仪只能观测液体样品，近年来兼能观测固体样品的脉冲波谱仪渐见增多．脉冲波方式固体波谱仪在以下几点有特殊要求．

（1）射频输出功率

固体样品谱线宽，T_2 短，90° 脉冲的宽度 τ 要小于 $1\mu s$．这就要求射频输出功率在 1kW 以上，而液体波谱仪通常为 50W．

（2）快速模-数转换

固体样品的 T_2 短，FID 信号衰减很快，要求在微秒量级时间内采集足够多的数据（由分辨率决定）．而液体波谱仪中对 FID 采样的时间可长达几秒钟．

（3）射频频率可调范围

液体波谱仪通常只观测少数的核(如 $^1H, ^{13}C, ^{19}F, ^{31}P$)，一般做成只有几种固定频率的探头．而固体波谱仪要研究的核多达几百种，需要在宽范围内调节射频频率．

（4）灵活的脉冲序列发生器

为了进行谱线窄化多脉冲实验(见 9.1.3)等原因，固体波谱仪需要更为复杂的脉冲序列．

6．弛豫时间的测量

（1）连续波方式

利用式(9.1.25)在 $\gamma^2H_1^2T_1T_2\ll1$ 条件下，可以通过测量吸收谱线的半高线宽 $\Delta_{\frac{1}{2}}$，求得 T_2．利用饱和法可以测量数值较大的 T_1．和普通连续波实验一样，先用较弱的射频场 H_1 观察核磁共振信号，然后增加射频场 H_1，使核磁共振信号饱和而变为零．这时再把 H_1 减小到原来的数值．于是核磁共振信号将逐步恢复到原来的数值．这个弛豫过程与纵向分量恢复过程一样，符合下面的规律：

$$M_z=M_0(1-e^{-t/T_1}),\tag{9.1.62}$$

由此可以确定 T_1 的数值．连续波方式有很大局限性，测量精度也不高．驰豫时间的测量主要是用自旋回波方式进行的．

（2）自旋回波[14]方式

自旋回波方式是给试样加上角频率 $\omega=\gamma H_0$ 的几个射频脉冲，然后观察脉冲之后的核感应信号．最简单的自旋回波方法如图 9.1.14(a)所示，使用 90°，τ，180° 脉冲序列．自旋回波实验一般都在稍有不均匀度的磁场中进行(将波谱仪中匀场线圈的电流稍加改变即可)．在以角速度 ω 旋转的坐标系中观察，脉冲射频磁场加在 u 轴方向，未加脉冲之前，磁化强度矢量在 z 轴上，如图 9.1.14(b)所示．90° 脉冲之后，磁化强度矢量 $\boldsymbol{M}$ 倒在 v 轴负方向上，如图 9.1.14(c)所示．若磁场均匀，则磁化强度矢量的横向分量将按式(9.1.31)规律衰减并出现 FID 信号．由于磁场不均匀，设想把试样分成许多体积元，在每一个体积元中磁场可看作均匀的．$\boldsymbol{M}$ 是各体积元的磁化强度矢量 $\boldsymbol{M}_1, \boldsymbol{M}_2, \boldsymbol{M}_3, \boldsymbol{M}_4, \boldsymbol{M}_5, \cdots$ 等的矢量和．假定 $\boldsymbol{M}_3$ 处的磁通密度恰为 H_0，而 $\boldsymbol{M}_1$，$\boldsymbol{M}_2$

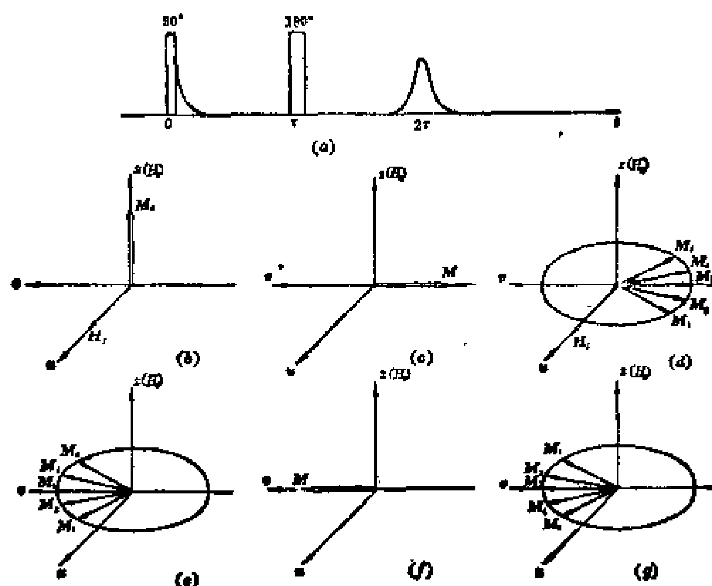


图 9.1.14 自旋回波实验示意图

处的较强，M_4, M_5 处较弱. 在 90° 脉冲的后沿，$M_1, M_2, M_3, M_4, M_5, \cdots$ 都处在负 v 方向，并合成M. 随后的时间，由于M_1, M_2 在旋转坐标系中顺时针转动，M_4, M_5 逆时针转动等等，横向分量迅速衰减，但每个体积元的磁化强度矢量 $M_1, M_2, \cdots$ 等衰减很少. 在 $t=\tau$ 时加上 180° 脉冲，所有的 M_i 绕 u 轴旋转 180°，如图 9.1.14(d)～(e)所示. 180° 脉冲之后，M_i 仍是分散的. 由于M_1、M_2 继续按顺时针方向转动，而M_4、M_5 按逆时针方向转动，在 $t=2\tau$ 时，所有M_i 都转到 v 方向. 于是出现回波信号. 再往后，M_i 再次散开，回波信号消失. 回波信号的强度由下式决定：

$$v(2\tau)=M_0 e^{-2\tau/T_2}. \tag{9.1.63}$$

多次重复 90°，τ，180° 脉冲序列，每次把 τ 改变一点，就可以得到很多自旋回波信号. 测量这些回波信号强度随 τ 的变化，根据式(9.1.63)可以确定 T_2.

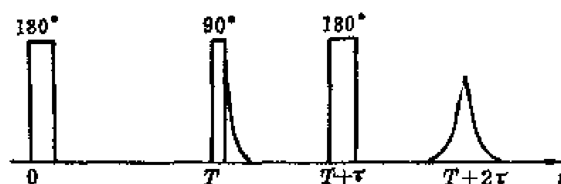


图 9.1.15 反转恢复法测量弛豫时间

测量 T_1 时可以使用如图 9.1.15 所示的 180°，T，90°，τ，180° 脉冲序列，称为反转恢复法. 第一个 180° 脉冲之后，M翻转 180° 到达 $-z$ 方向. 在 $t=0\sim T$ 时间内，磁化强度矢量的纵向分量按式(9.1.64)规律变化：

$$M_z(t)=M_0(1-2e^{-t/T_1}). \tag{9.1.64}$$

在T时刻，$M_z=M_0(1-2e^{-T/T_1})$，此后就开始 90°，τ，180° 脉冲序列. 按照式(9.1.63)和式(9.1.64)，在 $t=T+2\tau$ 时出现的回波信号强度为

$$v(T+2\tau)=M_0(1-2e^{-T/T_1})e^{-2\tau/T_2}. \tag{9.1.65}$$

固定 τ 不变而改变T为不同值，分别测量回波信号强度即可由式(9.1.65)求出 T_1.

9.1.3 固体高分辨核磁共振简介[18]

由于前面叙述的几种相互作用，特别是偶极相互作用的存在，固体样品的核磁共振线宽一般为几十 kHz 的量级. 因此比较弱的相互作用造成的较小的谱线移位和分裂显示不出来. 而在液体试样中，由于存在分子无规运动，具有方向依赖性的相互作用被平均掉了，共振谱线宽度一般小于 1 Hz，化学移位和间接自旋耦合引起的核磁共振谱的复杂结构提供了关于分子构造的丰富信息. 固体高分辨核磁共振就是有针对性地采用一定的手段使某些造成宽谱的因素受到抑制，使共振谱线变窄，提高测量的分辨率和信噪比，使引起较小移位和分裂的相互作用得以显示，从而获得更多的信息. 近十多年来发展了许多使谱线窄化的方法，主要的有以下几种. 观测固体高分辨核磁共振谱时，往往同时采用不只一种方法.

1. 魔角旋转方法(MAS 或 MASS)

有方向依赖性的相互作用哈密顿算符中常含有$(3\cos^2\theta-1)$的因子，因而这种相互作用对共振频率修正值的表达式中亦含有这个因子，如式(9.1.44)、(9.1.47)，又如$\eta=0$时式(9.1.53). $\theta=54°44'$时这个因子等于零，这个角度叫做魔角. 当试样绕与外磁场夹角为魔角的轴快速旋转时，凡含有$(3\cos^2\theta-1)$因子的相互作用都被平均掉，得到窄化的核磁共振谱线.

2. 多脉冲方法(MP)

在共振频率的脉冲射频场作用下核自旋作集体的转动(如在自旋回波实验中，90°、180°脉冲作用下，核自旋作 90°、180° 的转动). 在试样上施加由多个不同相位的射频脉冲组成的组合脉冲，可以使核自旋产生复杂的转动. 如果脉冲持续时间和间隔时间都非常短，核自旋的集体运动是快速的. 按照平均哈密顿理论，可将核自旋的集体快速运动转移到哈密顿算符上去，使哈密顿算符显含时间，然后对时间平均求得一个平均哈密顿算符. 适当的组合脉冲可以使某些相互作用项在平均哈密顿算符中消失，在这样的组合脉冲作用下可以观察到变窄的核磁共振谱线.

一个著名的组合脉冲叫做"WAHUHA 脉冲序列"，其组成如下：

$$(90^\circ_x, 2T, 90^\circ_{-x}, T, 90^\circ_y, 2T, 90^\circ_{-y}, T)_n \tag{9.1.66}$$

式中 90°_x 表示 90° 射频脉冲，脚标 x 表示射频旋转磁场加在旋转坐标系的 x 轴，即式(9.1.18)坐标变换中的 u 轴；T 和 $2T$ 为脉冲间隔时间，y 轴即 v 轴，$-x$、$-y$ 即 u、v 的负方向，n 表示这组脉冲重复 n 次. 不同脚标的脉冲通过改变射频相位实现. 将式(9.1.66)的脉冲序列循环重复加到样品上，在每一循环的同一脉冲间隔内检测 FID 信号，经傅里叶变换后得到窄化的共振谱.

多脉冲方法只能消除同类核之间的某些相互作用，因为某一频率的射频脉冲只能激发一种原子核作集体的转动.

3. 稀释核的高功率异核去耦与交叉极化方法(CP)

观测自然丰度较小的核(如 ^{13}C)，由于样品中同类核稀少，核间距离加大. 这种天然稀释作用使同类核间的偶极相互作用减弱，其核磁共振线宽主要由它们与丰度大的核(例如质子)间的异核偶极作用决定. 这时可以用异核去耦消除偶极相互作用，这是一种双共振方法. 即在观测一种核的共振信号同时给样品加上使另一种核产生共振跃迁的射频场，另一种核在自己的塞曼

能级间不断跃迁，两种核之间的相互作用被平均掉．在液体高分辨谱仪中早已采用去耦的方法．在固体样品中，由于谱线很宽，去耦射频场功率要很高．

由于稀释核含量少，探测灵敏度很低，利用与高灵敏度核的交叉极化可以提高稀释核的探测灵敏度．通常选取的高灵敏度核是质子（因其丰度大、磁旋比大、T_1 较小），所以交叉极化又称为质子增强（PE）．以 ^{13}C 和 ^1H 之间的交叉极化为例说明交叉极化的实验．^{13}C 的磁旋比约为 ^1H 的 1/4，在相同的恒磁场中磁化时，^{13}C 核的极化程度比 ^1H 核极化程度小得多．当 ^{13}C 和 ^1H 都在恒磁场 H_0 中磁化至平衡值后，给样品加一个使 ^1H 共振的 90° 射频脉冲，脉冲结束时 ^1H 的磁化强度矢量转到旋转坐标系的 x 轴，这时突然改变射频场的相位，使旋转磁场方向转到 x 轴并持续作用下去，在以质子进动角频率转动的旋转坐标系中，质子磁化强度矢量将保持在 x 方向，这叫做质子自旋锁定．实现质子自旋锁定后再给试样加一个使 ^{13}C 共振的射频场，假如满足 Hartman-Hahn 条件

$$\gamma_c H_{1c} = \gamma_H H_{1H} \tag{9.1.67}$$

（γ_C、γ_H 为 ^{13}C 和 ^1H 的磁旋比，H_{1C}，H_{1H} 为 ^{13}C 和 ^1H 的共振射频场强）时，即使 ^{13}C 和 ^1H 共振的两个射频场强度与两种核的磁旋比成反比时，^{13}C 自旋体系与 ^1H 自旋体系实现热接触，两个自旋体系之间可以进行热交换，在进行热交换的同时伴随有极化转移．由于质子自旋体系的热容量很大，极化转移的结果可以使 ^{13}C 核的极化程度提高很多．使 ^{13}C 核共振的射频场停止作用时，即可观测到增强了的 FID 信号．在观测 ^{13}C 的FID 信号时，实现质子自旋锁定的射频场仍持续作用，它同时起了去耦射频场的作用．所以作交叉极化实验时，总是同时进行异核去耦，因而既提高了灵敏度又使谱线变窄．

§ 9.2 电子顺磁共振

曾令文　徐玉书

电子顺磁共振（electron paramagnetic resonance，简称 FPR）技术有广泛的应用．在固体物理学中，主要用于研究固体杂质和点缺陷的局域电子态，确定晶体的局部对称性（特别是低对称性）分析电子与核的耦合方式等．在这里我们简要介绍电子顺磁共振波谱的测量和分析方法，以及如何从 EPR 实验确定顺磁晶体的晶场参数和超精细耦合常数．

9.2.1 EPR 的基本原理

1945 年 Zavoisky[17] 首先观察到固体样品中的电子顺磁共振现象．当时使用的交变磁场的频率太低，只能勉强看到信号．次年，Cummerow 和 Halliday[18] 把交变磁场的频率提高到 2930 MHz，观察到如图 9.2.1 所示的在 $MnSO_4 \cdot 4H_2O$ 中 Mn^{2+} 离子的电子顺磁共振吸收现象．根据量子论不难理解电子顺磁共振吸收现象．设样品含有 N 个几乎没有相互作用的顺磁离子，其固有磁矩主要为自旋磁矩 $\boldsymbol{\mu} = -g\beta \boldsymbol{S}$（$g$ 为一无量纲的因子，称为 g 因子，β 为玻尔磁子，$\boldsymbol{S}$ 为以 $\hbar$ 为单位的自旋算符）．若将样品置于恒磁场 $\boldsymbol{H}$ 中（这里我们遵循磁共振的书和文献中最常用的惯例，以 $\boldsymbol{H}$ 表示磁场，以高斯为磁场的单位）顺磁离子的磁矩与外磁场的相互作用哈密顿量为

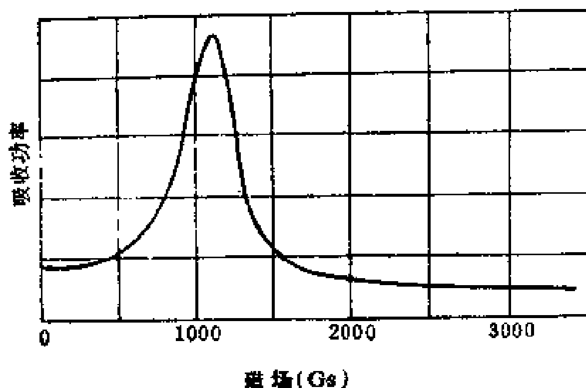


图 9.2.1 $MnSO_4 \cdot 4H_2O$ 中 Mn^{2+} 的电子顺磁共振[18]

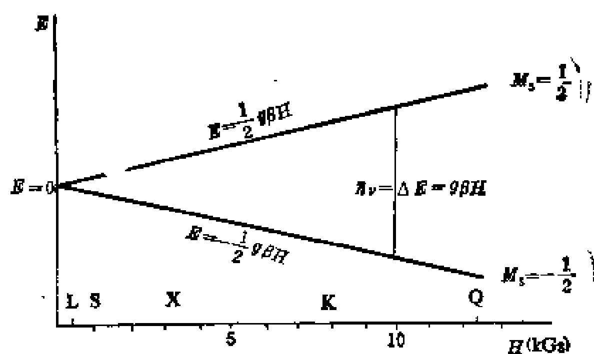


图 9.2.2 电子自旋能级与磁场强度的关系

$$\mathscr{H} = -\boldsymbol{\mu}\cdot\boldsymbol{H} = g\beta\boldsymbol{H}\cdot\boldsymbol{S} \tag{9.2.1}$$

取磁场方向为量子化轴的方向，$\mathscr{H}$的本征值为 $E_{M_s}=g\beta HM_s$ 若磁离子的自旋 $S=\frac{1}{2}$，自旋量子数 $M_s=\frac{1}{2}$，于是将得到如图 9.2.2 所示的能级图. 如果在垂直于 $\boldsymbol{H}$ 的方向加一交变磁场，当它的频率满足共振条件

$$h\nu = \Delta E = g\beta H \tag{9.2.2}$$

时，处于低能态的磁离子就会吸收交变磁场的能量跃迁到高能态. 当然，原来处于高能态的磁离子，也可以在交变磁场的诱导下跃迁到低能态. 但由于在热平衡下，处于低能态的离子数多于处于高能态的离子数，所以会发生对交变磁场能量的净的吸收.（观察 EPR 吸收所用的交变磁场的频率通常在微波波段，图中 L、S、X、K、Q 所示位置是相应微波频带所对应的磁场值）.

1946 年 Bloch[19]建立了解释磁共振现象的宏观理论，他提出描写磁化强度 $\boldsymbol{M}$ 在外磁场中的运动方程为

$$\begin{cases} \dfrac{\mathrm{d}M_x}{\mathrm{d}t} = (\gamma\boldsymbol{H}\times\boldsymbol{M})_x - \dfrac{M_x}{T_2} \\ \dfrac{\mathrm{d}M_y}{\mathrm{d}t} = (\gamma\boldsymbol{H}\times\boldsymbol{M})_y - \dfrac{M_y}{T_2} \\ \dfrac{\mathrm{d}M_z}{\mathrm{d}t} = (\gamma\boldsymbol{H}\times\boldsymbol{M})_z + \dfrac{M_0 - M_z}{T_1} \end{cases} \tag{9.2.3}$$

其中

$$\boldsymbol{H} = H_1\cos\omega t\boldsymbol{i} + H_1\sin\omega t\boldsymbol{j} + H_0\boldsymbol{k},$$

γ 为磁旋比，T_1，T_2 分别为纵向和横向弛豫时间，M_0 为在恒磁场 H_0 中热平衡时的磁化强度. 由 Bloch 方程式(9.2.3)的稳态解，可以得到复磁化率的实部和虚部分别为

$$\chi' = \frac{\gamma M_0(\omega_0-\omega)T_2^2}{1+(\omega_0-\omega)^2T_2^2+(\gamma H_1)^2T_1T_2} \tag{9.2.4a}$$

$$\chi'' = \frac{\gamma M_0T_2}{1+(\omega_0-\omega)^2T_2^2+(\gamma H_1)^2T_1T_2}. \tag{9.2.4b}$$

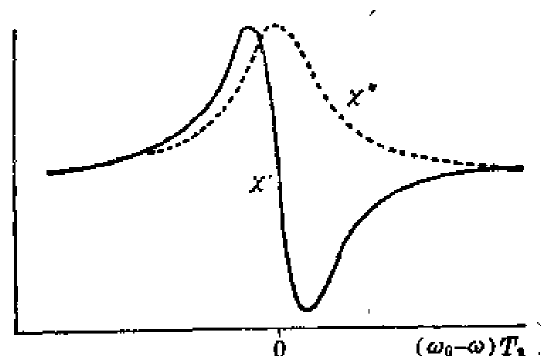


图 9.2.3 $\chi'\chi''$与$(\omega_0-\omega)T_2$的关系

在不饱和时，即$(\gamma H_1)^2T_1T_2\ll1$时，χ'，χ''与$(\omega_0-\omega)T_2$的关系如图 9.2.3 所示.

单位体积的样品在交变磁场中吸收的功率为

$$P=\frac{\omega}{2\pi}\int_{t=0}^{t=\frac{2\pi}{\omega}}H\cdot\frac{\mathrm{d}M}{\mathrm{d}t}\cdot\mathrm{d}t=2\omega H_1^2\chi'' \tag{9.2.5}$$

由式(9.2.4)和(9.2.5)可见，当$(\gamma H_1)^2T_1T_2\ll1$时，在$\omega=\omega_0=\gamma H_0$处，功率吸收有最大值. 当$(\omega_0-\omega)^2T_2^2=1$时，即在$\omega=\omega_0\pm\frac{1}{T_2}$处，功率吸收为最大值的一半. 故吸收线的半宽度为$1/T_2$，所以由测量吸收线的半宽度可以测量$T_2$. 由式(9.2.5)还可以看到，提高$\omega$和$H_1$可以提高电子顺磁共振谱仪的灵敏度.

9.2.2 实验装置——EPR 谱仪

EPR 谱仪具有以下几个基本组成部分：产生恒磁场的电磁铁及其电源，产生交变磁场的微波源和微波电路，装待测样品的谐振腔，以及 EPR 信号的检测和显示系统. 根据谐振腔是通过式的还是反射式的，谱仪又可以分为通过式谱仪和反射式谱仪. 已有许多文献[21,22]详细论述了 EPR 谱仪的工作原理、结构和性能. 这里我们只简要介绍目前常用的反射式谱仪结构和功能.

图 9.2.4 示出了一台反射式 EPR 谱仪的方框图. 下面分别叙述它的主要组成部分的工作原理.

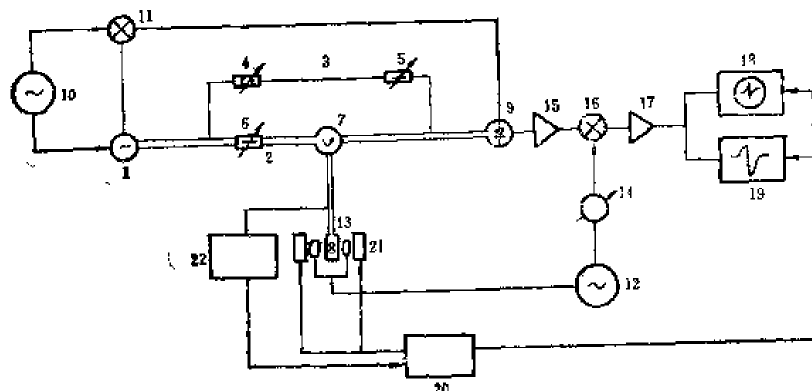


图 9.2.4 反射式 EPR 谱仪的方框图

1. 微波桥

微波激发和检测系统称为微波桥．它由产生、控制和检测微波辐射的全部元件组成．由速调管或耿氏二极管振荡器①产生的相干微波辐射分成两路：一路进入功率臂②，用于激发样品和检测共振信号，另一路进入参考臂③．功率臂的入射微波经微波衰减器⑥和微波环行器⑦送到微波谐振腔⑧．当腔中待测样品发生顺磁共振吸收时，引起腔匹配状态的变化．由腔反射的微波仅能被送到检波晶体⑨．参考臂的作用有两个，其一是给检波晶体提供偏置，以便获得最佳信噪比，其二是通过微波相移器④鉴别电子顺磁共振的吸收和色散信号．

放在磁铁气隙中的装有待测样品的谐振腔，有时又称作微波探头，它决定谱仪的工作频率，是影响谱仪灵敏度的主要因素．

速调管产生的微波功率一般为几十到几百毫瓦，利用波导将这样的微波功率传给试样，样品受到的微波场 H_1 只有几毫高斯，对于产生顺磁共振而言，这样的微波场强太小了．因此必须找到提高样品处微波磁场强度的方法．另一方面，在自由空间和波导中传输的微波在同一空间区域电场和磁场同时存在，对于高介电损耗样品，例如某些顺磁物质的水溶液，溶剂的电偶极跃迁产生的微波能量吸收将大大超过顺磁溶质磁偶极跃迁产生的微波能量吸收，因而不可能检测到顺磁共振信号．利用微波谐振腔作为样品室可以解决上述两个问题．耦合到腔中的微波形成驻波，提高了腔中微波的能量密度，样品处微波磁场可达数高斯．此外，驻波的电场和磁场是空间

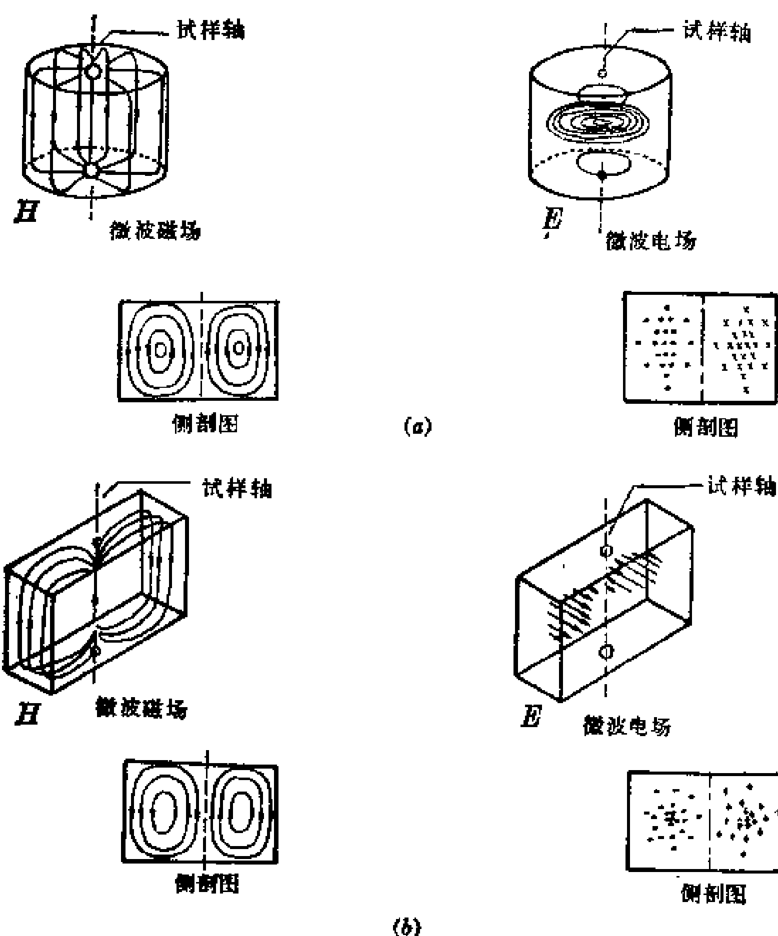


图 9.2.5 圆柱形腔和矩形腔的场型结构

分离的．将样品放在微波磁场最强，电场最弱的地方可以减少因介电损耗引起的灵敏度的降低．图 9.2.5 是常用的两种微波谐振腔的场型结构．

样品放在微波磁场最大处，微波在被腔臂吸收之前，在腔中已往返了许多次，样品处微波磁场提高了 Q 倍，Q 为谐振腔的品质因数，其定义为

$$Q=\omega\frac{\text{腔中储能}}{\text{损耗功率}}=\frac{\frac{\omega}{8\pi}\int_{V_c}H_1^2\mathrm{d}V_c}{P_w+\frac{1}{2}\omega\int_{V_s}H_1^2\chi''\mathrm{d}V_s}, \tag{9.2.6}$$

其中 P_ω 为腔臂损耗功率，V_C 为腔体积，V_s 为样品体积，矩形腔的 Q 值一般在 2000～7000 之间，圆柱形腔的 Q 值一般在 10000 到 20000 之间．

式(9.2.6) 中 $\frac{1}{2}\omega\int_{V_s}H_1^2\chi''\mathrm{d}V_s$ 表示发生顺磁共振时样品吸收的微波功率．一般来说，样品共振时吸收的功率比 P_ω 小得多，对式(9.2.6)利用二项式展开得

$$Q=Q_0(1-4\pi\eta\chi''Q_0), \tag{9.2.7}$$

$$Q_0=\frac{\frac{\omega}{8\pi}\int_{V_c}H_1^2\mathrm{d}V_c}{P_\omega}, \tag{9.2.8}$$

$$\eta=\frac{\int_{V_s}H_1^2\mathrm{d}V_s}{\int_{V_c}H_1^2\mathrm{d}V_c}, \tag{9.2.9}$$

η 称为填充因子，它与腔内和样品中微波场的分布有关．式(9.2.7)表明，由于 χ'' 的存在，顺磁共振吸收引起 Q 值的下降．

波导中的微波通过耦合孔耦合到谐振腔中，顺磁共振引起腔中微波功率的变化，也通过耦合孔耦合到检波晶体．理论和实践都证明，耦合孔的大小对输出信号影响极大，当腔处在最佳耦合时，可得到最大的信号输出．对于一个与环行器连接的反射式腔，当检波晶体处在电压检波，谐振腔处在临界耦合状态时，谐振腔给出最大的输出信号

$$\frac{\Delta V_R}{V}=\pm 2\pi\chi''\eta Q_0, \tag{9.2.10}$$

其中 V 是谐振腔的等效入射电压，ΔV_R 是谐振腔反射电压的变化．式(9.2.10)表明，发生顺磁共振时，腔反射电压的变化与 χ''、η 和 Q_0 成正比．此电压变化经检波晶体检出后即为顺磁共振信号．

2. 信号通道

信号通道是 EPR 信号的增强和处理系统，它包括信号的放大和解调电路．

将理想的 χ''、η 和 Q_0 的极限值代入式(9.2.10)得到 $\Delta V_R/V\approx10^{-10}$．可见顺磁共振引起的腔反射电压的变化是十分小的量，几乎任何一种由于系统的不稳定对输出电压的影响都会大大超过这个数量级．显然直流检测方式是不可取的．通常是采用磁场调制的方法，将 EPR 信号变为交变的，利用压缩系统带宽的方法，提高信噪比，即在直流磁场上加上一个频率约为 100KHz、

幅度比吸收线宽小得多的高频磁场. 由于高频趋肤效应，高频磁场难以透过腔壁. 为使高频调制磁场能有效地加到样品上，一种方法是把腔壁做得很薄，将产生高频调制磁场的线圈⑬紧贴在腔外，使腔壁对高频调制磁场的损耗极小，而腔内微波穿不过腔壁，从而实现吸收线的高频磁场调制.

在高频小调场谱仪中，共振信号的解调是采用相敏检波器⑯，所以观察到的是吸收线的一阶微分线型. 由于相敏检波器比幅度检波器有更好的抑制噪声的能力，因而相应地提高了信噪比. 在相敏检波器输出端加有低通滤波器，其带宽一般在 100 Hz 到 0.01 Hz 之间，相应的时间常数为 0.01 s 到 100 s 之间.

综上所述，将谐振腔调整到临界耦合状态，采用相敏检波方式解调共振信号，谱仪的灵敏度可以大大提高. 现在利用这些概念来推导出谱仪最小可检测信号的表达式.

样品共振吸收引起谐振腔 Q 值的变化为

$$\Delta Q = 4\pi\eta\chi'' Q_0 \tag{9.2.11}$$

相应的微波电压变化为

$$\frac{\Delta V_R}{V} = 2\pi\eta\chi'' Q_0 \tag{9.2.12}$$

由上式可估算最小可检测信号，考虑理想情况，即仅存在热噪声，检波晶体上总的均方根噪声电压为

$$V_n = \sqrt{2kTR\Delta\nu} \tag{9.2.13}$$

其中 $\Delta\nu$ 为检波晶体后面的信号放大器的带宽，k 为玻尔兹曼常数，T 为绝对温度，R 为检波器的等效电阻，并假定它与微波源阻抗匹配.

为了观察电子顺磁共振信号，由谐振腔反射来的信号应等于或大于噪声电压，即 $\Delta V_R \geqslant V_n$. 由式(9.2.12)和式(9.2.13)可得

$$\chi''_{\min} = \frac{1}{\pi\eta Q_0}\sqrt{\frac{kT\Delta\nu}{2P_0}}, \tag{9.2.14}$$

其中 $P_0 = V^2/R$ 为微波源功率. 这个结果可表示成最小可检测的自旋数

$$N_{\min} = \frac{3kT\chi''_{\min}\Delta H}{g^2\beta^2 S(S+1)H}, \tag{9.2.15}$$

其中 ΔH 是共振信号的线宽. 由上式可知，提高腔的 Q 值和填充因子 η，压缩相检波器带宽，可以提高信噪比. 降低样品温度也可直接或间接通过线宽 ΔH 的影响提高信噪比. 假定典型数值为 $T=300$ K, $Q_0=10000$, $P_0=100$ mW, $\eta\approx 0.01$, $\Delta\nu=0.01$ Hz, $\Delta H=1$ Gs, 则 $\chi''_{\min}\approx 3\times 10^{-12}$, 而 $N_{\min}\approx 5\times 10^{11}$, $N_{\min}$ 就是在上述条件下可检测出的最小自旋数.

9.2.3 电子顺磁共振波谱的分析方法

电子顺磁共振技术在固体物理学中的应用，主要是作为研究固体微观结构和运动规律的手段. 但是 EPR 谱仪给出的是若干谱线. 图 9.2.6 示出了 ZnS:Mn^{2+} 单晶中 Mn^{2+} 的 EPR 谱，(当恒磁场方向平行于 ZnS 单晶的[001]方向时). 欲知这个谱图提供了一些什么样的信息，必须

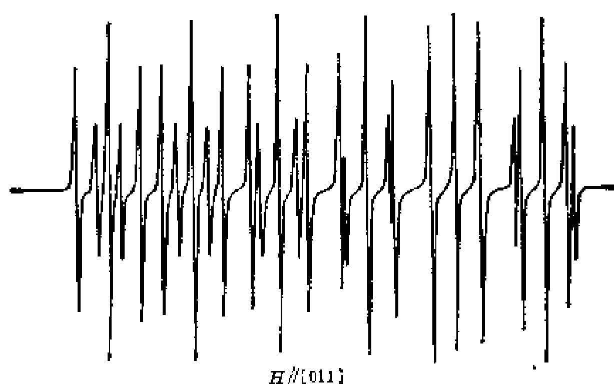


图 9.2.6 ZnS:Mn^{2+} 单晶中 Mn^{2+} 的EPR谱

解决识谱问题，所以这一小节将以晶体中过渡族离子的电子顺磁共振谱的解析为例说明 EPR 谱的分析方法，从而看到，从测得的 EPR 谱可以获得哪些关于固体微观结构和运动状态的知识. 大体说来，从 EPR 波谱谱线的位置、强度、谱线数目和谱的各向异性的分析，可以获知磁离子所处位置的局域对称性，磁离子基态的劈裂情况，以及与核的耦合方式等. 从 EPR 谱的线型、线宽的测量和分析可以获得磁离子之间的相互作用，以及磁离子与晶格的相互作用和能量传递过程的知识.

一般说来，晶体中过渡族离子的 EPR 谱是很复杂的（图 9.2.6 所示硫化锌中 Mn^{2+} 离子的谱就是一例），因为这些离子具有未填满的电子壳层. 在大多数情况下，这个壳层具有几个电子，它们既具有自旋矩，也具有轨道矩. 这些电子之间不但有磁的和电的相互作用，而且还受到磁离子所在处晶体环境的影响，从而使自由磁离子的能级劈裂发生变化. 反映在 EPR 谱上的特点是①出现各向异性，即当磁场相对于晶轴的取向不同时，EPR 谱线的强度、位置和数目都不同；②晶场可以引起间隔等于微波量子的能级劈裂，因而只要频率选的恰当，在外恒磁场为零时也可以观察到 EPR 吸收. 晶场引起的这个劈裂叫零磁场劈裂或简称零场劈裂. 由于零场劈裂的存在，引起 EPR 出现精细结构；③如果磁离子的核自旋不为零，电子与核的相互作用还会使谱线出现超精细结构. 如何去总结、概括、描述和分析这样复杂的顺磁共振谱呢？谱线是分立能级之间的跃迁产生的，能级是哈密顿量的本征值. 如果能找到一个方便的哈密顿量，则可由它来总结、概括繁多的顺磁共振实验数据，基于这种想法，在五十年代初期，由 Abragam, Pryce, Stevens[23,24,25]等人建立了统一描述顺磁共振波谱变化规律的自旋哈密顿量方法. 从而使 EPR 技术成为研究物质的微观结构和运动规律的有力工具.

I. 等效自旋，各向异性

在晶体中顺磁离子 EPR 谱的一个显著特征是具有各向异性，谱的各向异性与晶体结构的对称性相关，说明晶体电场对顺磁共振所涉及的哪些能级（姑且称为顺磁共振能级，它们是最低的那组相互间隔为几个 cm^{-1} 的能级）的形成起了重要作用. 因为晶场不能直接作用于磁离子的自旋矩，所以能级结构和谱的各向异性必然是轨道矩的微弱作用引起的. 考虑到轨道矩的贡献，我们引入等效自旋的概念. 等效自旋的量子数 S 由顺磁共振能级 $(2S+1)$ 决定. 各向异性晶场对

轨道运动的影响，使这个等效自旋产生的磁矩是各向异性的．如果自旋产生的磁矩是各向同性的，则无论自旋在那一方向，磁矩和自旋之间的关系都是 $\mu=-g\beta\boldsymbol{S}$．但是，一旦变成各向异性，则在 x,y,z 方向的自旋产生的磁矩都可能不同，磁矩和自旋的方向一般也不一致．最一般的表示方法是，沿 x 方向的自旋 S_x 产生的磁矩为

$$-\beta(g_{xx}S_x\boldsymbol{i}+g_{yx}S_x\boldsymbol{j}+g_{zx}S_x\boldsymbol{k}),$$

沿 y、z 方向的自旋产生的磁矩分别为

$$-\beta(g_{xy}S_y\boldsymbol{i}+g_{yy}S_y\boldsymbol{j}+g_{zy}S_y\boldsymbol{k}),$$

$$-\beta(g_{xz}S_z\boldsymbol{i}+g_{yz}S_z\boldsymbol{j}+g_{zz}S_z\boldsymbol{k}),$$

因而在任意方向的自旋 $\boldsymbol{S}$ 产生的磁矩可写为

$$\mu=-\beta g\boldsymbol{S} \tag{9.2.16}$$

这说明磁矩的各向异性就表现为 g 变成一个张量，通常 g 是一个二阶对称张量，存在三个张量主轴．在张量主轴坐标系中 g 可以表为

$$\boldsymbol{g}=g_{xx}\boldsymbol{ii}+g_{yy}\boldsymbol{jj}+g_{zz}\boldsymbol{kk}. \tag{9.2.17}$$

一般而言，张量主轴是一些对称轴，$\boldsymbol{g}$ 张量的主值 g_{xx}、g_{yy}、g_{zz}（以下简写为 g_x、g_y、g_z）之间的关系反映了晶体结构的对称性．如果晶体结构具有轴对称性，则对称轴是一个张量主轴（取作 z 轴），且有 $g_x=g_y\neq g_z$．若晶体结构具有立方对称，则三个四重轴就是张量主轴，这时应有 $g_x=g_y=g_z$．三角、四方对称可看作立方对称与轴对称之和．因此，对于具有三角、四方对称的晶体都应有 $g_x=g_y\neq g_z$．对称性低于三角、四方的晶体，$g_x\neq g_y\neq g_z$．

引入等效自旋的优点，还在于容易建立等效自旋哈密顿量（以下简称自旋哈密顿量）．若只考虑与外磁场的作用，自旋哈密顿量 $\mathscr{H}$ 为

$$\mathscr{H}=-\mu\cdot\boldsymbol{H}=\beta\boldsymbol{H}\cdot\boldsymbol{g}\cdot\boldsymbol{S}, \tag{9.2.18}$$

它是矢量 $\beta\boldsymbol{H}\cdot\boldsymbol{g}$ 与矢量 $\boldsymbol{S}$ 的内积．如果选 z' 轴平行于 $\beta\boldsymbol{H}\cdot\boldsymbol{g}$，则式(9.2.18)变为

$$\mathscr{H}=\beta|\boldsymbol{H}\cdot\boldsymbol{g}|S_{z'}, \tag{9.2.19}$$

现在 M_S 是相对于 z' 轴的磁量子数 $M_S=S,S-1,\cdots-S$．

选 g 的张量主轴为坐标轴，$\boldsymbol{H}$ 相对于主轴的方向余弦为 l,m,n，则

$$\boldsymbol{H}\cdot\boldsymbol{g}=H(lg_x\boldsymbol{i}+mg_y\boldsymbol{j}+ng_z\boldsymbol{k}), \tag{9.2.20}$$

于是有

$$E_{M_S}=\beta H\sqrt{l^2g_x^2+m^2g_y^2+n^2g_z^2}\,M_S=g\beta HM_S. \tag{9.2.21}$$

容易看出选择规则仍然为 $\Delta M_S=\pm1$，于是共振条件仍为式(9.2.2)，共振磁场仍为

$$H=h\nu/g\beta. \tag{9.2.22}$$

不过现在的 g 因子是各向异性的：

$$g^2=l^2g_x^2+m^2g_y^2+n^2g_z^2, \tag{9.2.23}$$

所以磁场相对于晶轴的取向不同，共振磁场值，亦即谱线位置也不同．如果晶体具有轴对称，三角或四方对称，$g_x=g_y\neq g_\perp$，$g_z=g_\parallel$，则 g^2 为

$$g^2=g_\parallel^2\cos^2\theta+g_\perp^2\sin^2\theta, \tag{9.2.24}$$

θ 为磁场与晶轴的夹角．所以，可以用如下的自旋哈密顿量来描述那些没有零场劈裂但有轴对称性的 EPR 谱：

$$\mathscr{H}=\beta g_{/\!/}H_zS_z+\beta g_{\perp}(H_xS_x+H_yS_y).\tag{9.2.25}$$

2．零场劈裂，精细结构

晶体中过渡族离子的 EPR 谱的另一特点是晶场引起谱出现了复杂的精细结构．我们以铁族水合物为例来讨论晶场的作用．铁族水合物中的磁离子的最近邻往往是一些相同的离子，原子团或分子．磁离子和它的最近邻构成的整体叫磁性络离子．大多数铁族水合物的磁性络离子具有八面体结构，而且往往可以看成是由正八面体经过微小畸变后形成的．因此磁离子受到的晶场可看成两部分之和．一部分具有立方对称，这是主要的，另一部分具有较低的对称性，例如三角或四方对称，这是次要部分，可以看作是对第一部分的微扰．所以，首先看铁族离子在立方晶场中能级的劈裂情况．3 d 电子是价电子，它受到的晶场属于中等晶场．这时 L-S 耦合仍然成立．从原子光谱理论[26]知道 d^n 组态的基谱项如表 9.2.1 所示．这些谱项在立方晶场中的劈裂情况见图 9.2.7．

表 9.2.1 d^n 组态的基谱项

组 态	d^1	d^2	d^3	d^4	d^5	d^6	d^7	d^8	d^9
基 谱 项	^2D	^3F	^4F	^5D	^6S	^5D	^4F	^3F	^2D

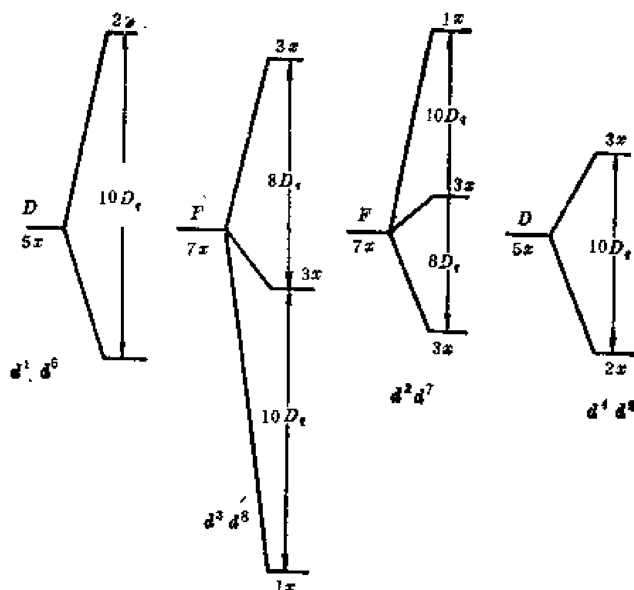


图 9.2.7 d^n 组态的基谱项在立方晶场中的劈裂

立方场劈裂参数 D_q 的典型值：[27]

d^1 Ti^{3+}：$2.0\times10^4\ cm^{-1}$；d^7 Co^{2+}：$1.8\times10^4\ cm^{-1}$；

d^3 Cr^{3+}：$3.2\times10^4\ cm^{-1}$；d^9 Cu^{2+}：$1.2\times10^4\ cm^{-1}$；

由图 9.2.7 可见，经立方场劈裂后有的离子的基态还可以保留三重或二重轨道简并．这些轨道简并可以由低对称场（比如三角或四方晶场）所劈裂．例如在 $CuK_2(SO_4)_2\cdot 6H_2O$ 中 $Cu^{2+}(d^9)$ 的环境具四方对称，在晶场中 Cu^{2+} 的基谱项的劈裂情况如图 9.2.8 所示．即使对于基态为轨道单态的磁离子($S\geqslant 1$)，晶场还可以通过自旋-轨道耦合而使自旋简并部分解除．该"部分解除"是因为有一个限制，即若磁离子具有奇数个未成对电子，则在无磁场时至少保留二重简并，称为 Kramers 简并．这一对简并态是时间共轭的．它们仅能为磁性微扰(时间奇宇称算符)所劈裂，而不能为电性微扰(时间偶宇称算符)所劈裂．晶场通过自旋-轨道耦合使自旋简并态劈裂的典型例子是红宝石中的 Cr^{3+} 离子．红宝石具有三角对称，在立方晶场中 Cr^{3+} 的基态是轨

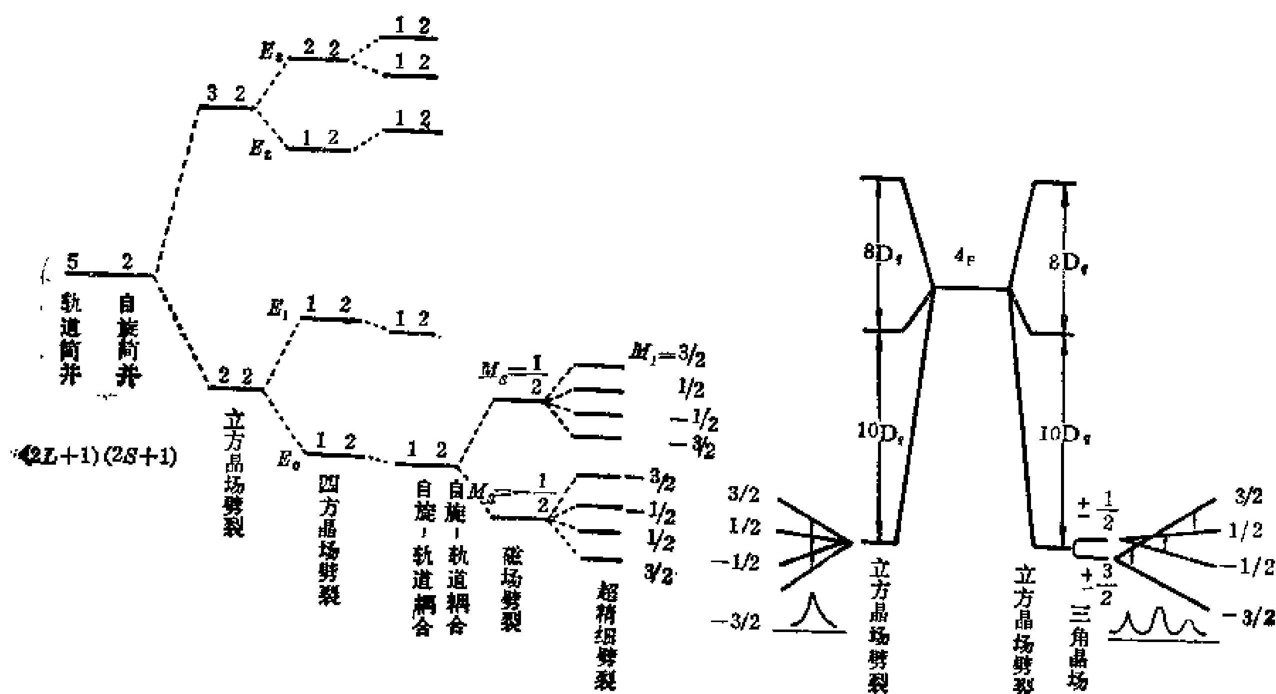


图 9.2.8 $CuK_2(SO_4)_2\cdot 6H_2O$ 中 Cu^{2+} 基态能级的劈裂　　图 9.2.9 在立方晶场和三角晶场中 Cr^{3+} 基态能级的劈裂

道单态，具有四重自旋简并．三角晶场通过改变基态的轨道波函数，再借助于自旋轨道耦合的二级效应使基态劈裂为相距 $|2D|=0.3824\ \mathrm{cm}^{-1}$ 的两个能级，这即所谓零场劈裂，如图 9.2.9 所示．由图可见，如果没有零场劈裂，尽管外磁场使基态的四重简并消除，但磁能级之间的间距都是 $g\beta H$，在磁偶极子跃迁选择规则下只有一条谱线．有了零场劈裂，可看到三条谱线，称之为谱的精细结构．

如何寻找反映零场劈裂和精细结构的自旋哈密顿量呢？一种方法是从总结实验资料，并要求自旋哈密顿量应当反映晶体结构的对称性，从而得出它应有的形式．但这种方法得到的自旋哈密顿参数的物理意义不明确．另一种方法是从理论上导出自旋哈密顿量，但不是所有情况都能做到．对于基态为轨道单态的情况，Pryce[24] 建立了一个微扰方法，导出的自旋哈密顿量为

$$\mathscr{H}_s=\langle 0|\mathscr{H}'|0\rangle-\sum_{n\neq 0}\frac{\langle 0|\mathscr{H}'|n\rangle\langle n|\mathscr{H}'|0\rangle}{E_n-E_0},\tag{9.2.26}$$

其中$|0\rangle, |n\rangle, n=1,2,\cdots$，和$E_0, E_1, \cdots E_n$，是零级哈密顿量$\mathscr{H}_0$的本征函数和本征值. $\mathscr{H}_0$只包括磁电子在孤立磁离子中的轨道运动能和晶场作用能. 其中n不是量子数，而是标志能量顺序的标记. $|0\rangle$是对应于基态能量E_0的轨道波函数. 如果只考虑外磁场和自旋-轨道耦合引起的能级劈裂，则微扰哈密顿量为

$$\mathscr{H}'=\beta(\boldsymbol{L}+g_e\boldsymbol{S})\cdot\boldsymbol{H}+\lambda\boldsymbol{L}\cdot\boldsymbol{S}, \tag{9.2.27}$$

将式(9.2.27)代入式(9.2.26)中，经过简单的计算得到

$$\mathscr{H}_S=\sum_{ij}\{\beta H_i(g_e\delta_{ij}-2\lambda\Lambda_{ij})\boldsymbol{S}_j-\lambda^2\boldsymbol{S}_i\Lambda_{ij}\boldsymbol{S}_j\}=\beta\boldsymbol{H}\cdot\overleftrightarrow{g}\cdot\boldsymbol{S}+\boldsymbol{S}\cdot\overleftrightarrow{\boldsymbol{D}}\cdot\boldsymbol{S}, \tag{9.2.28}$$

其中

$$\Lambda_{ij}=\sum_{n\neq 0}\frac{\langle 0|\boldsymbol{L}_i|n\rangle\langle n|\boldsymbol{L}_j|0\rangle}{E_n-E_0}, \tag{9.2.29}$$

$$g_{ij}=g_e\delta_{ij}-2\lambda\Lambda_{ij}, \tag{9.2.30}$$

$$D_{ij}=-\lambda^2\Lambda_{ij}, \tag{9.2.31}$$

$$i,j=x,y,z.$$

可以证明Λ_{ij}是实数，这说明g_{ij}和D_{ij}都是实数，且分别构成一个二阶对称张量. 在张量主轴坐标系中只有对角元. 由于自旋哈密顿量的形式应当反映晶体的对称性. 当晶体具有轴对称、三角或四方对称时，$g_x=g_y=g_\perp$ $g_z=g_\parallel, D_x=D_y=D_\perp$ $D_z=D_\parallel$. 于是$\mathscr{H}_S$具体化为

$$\mathscr{H}_S=D\left[\boldsymbol{S}_z^2-\frac{1}{3}S(S+1)\right]+\beta g_\parallel H_z\boldsymbol{S}_z+\beta g_\perp[H_x\boldsymbol{S}_x+H_y\boldsymbol{S}_y], \tag{9.2.32}$$

上式中$\frac{1}{3}S(S+1)$项是为了保持$\mathscr{H}_S$的本征值的重心不变加入的，式中$D=D_\parallel-D_\perp$.

如果$S=\frac{1}{2}$，从式(9.2.32)可见没有零场劈裂. 但是谱具有各向异性. 这是由于晶场改变了磁电子的轨道运动状态. 自旋-轨道耦合使体系(由$\mathscr{H}=\mathscr{H}_0+\mathscr{H}'$描述)的基态中混杂了激发态，从而使$g$因子偏离$g_e$(自由电子的$g$因子)，偏离的大小正比于自旋-轨道耦合常数，反比于基态与激发态之间的能差. 以$Cu^{2+}(3d^9)$为例，其基谱项^2D在四方晶场中劈裂为E_0、E_1、E_2、E_3四个能级(见图9.2.8). 由式(9.2.29)和式(9.2.30)经过计算得

$$\begin{cases} g_\parallel=g_e-\dfrac{8\lambda}{E_2-E_0} \\ g_\perp=g_e-\dfrac{2\lambda}{E_3-E_0} \end{cases} \tag{9.2.33}$$

由上式可见，g因子与自旋-轨道耦合常数及能级劈裂情况有关. 如果能从实验上测出g因子，则可以得到这方面的信息. 但实验上得到的是谱线的位置、强度和频率. 利用自旋哈密顿量可以将这些量与g因子和晶场参数联系起来.

以$S=1$的情况为例，当恒磁场的方向平行于晶轴时，由式(9.2.32)得

$$E_{M_S}=D\left[M_S^2-\frac{1}{3}S(S+1)\right]+\beta g_\parallel HM_S. \tag{9.2.34}$$

因为 $S=1, M_S=\pm 1, 0$，由两个允许跃迁得

$$2D=H_2-H_1, \tag{9.2.35}$$

$$g_{/\!/}=\frac{h\nu}{\beta(H_1+H_2)}. \tag{9.2.36}$$

同样的方法，取恒磁场 H 的方向垂直于晶轴，可以求得 $g_\perp$.

3. 超精细结构

谱线的超精细结构起因于电子与核的相互作用. 电子与核之间有电的和磁的相互作用. 这里只讨论磁超精细作用. 磁超精细作用又有两种. 一种是核磁矩在电子所在处产生的磁场与电子磁矩的相互作用，这和电子磁矩受外场的作用类似，它应具有 $\boldsymbol{S}\cdot\overrightarrow{T}\cdot\boldsymbol{I}$ 的形式. 另一种叫 Fermi 接触超精细作用，它起因于电子在核处有不为零的几率密度，所以它正比于在核附近电子波函数的平方，在空间分布上是各向同性的，具有 $a\boldsymbol{S}\cdot\boldsymbol{I}$ 的形式. 于是总的磁超精细作用项可以写为

$$\boldsymbol{S}\cdot\overrightarrow{A}\cdot\boldsymbol{I} \tag{9.2.37}$$

其中 $\overrightarrow{A}=\overrightarrow{I}+\overrightarrow{T}$，$\overrightarrow{I}$ 为单位张量，于是考虑到磁超精细作用时，对于没有零场劈裂的体系，在外磁场中的自旋哈密顿量为

$$\mathscr{H}_S=\beta\mathbf{H}\cdot\tilde{g}\cdot\boldsymbol{S}+\boldsymbol{S}\cdot\overrightarrow{A}\cdot\overrightarrow{I}. \tag{9.2.38}$$

如果选 $\boldsymbol{H}\cdot\tilde{g}$ 为电子自旋量子化轴，选 $\boldsymbol{H}\cdot\tilde{g}\cdot\overrightarrow{A}$ 为核自旋量子化轴，在强磁场条件下得到一级近似核能量为

$$E_{M_S M_I}=\beta gHM_S+AM_SM_I, \tag{9.2.39}$$

其中 g 由式(9.2.24)给出，而 A 为

$$A=\frac{1}{g}[A_x^2g_x^2l^2+A_y^2g_y^2m^2+A_z^2g_z^2n^2]^{1/2}. \tag{9.2.40}$$

因为在能量表达式(9.2.39)中，βgHM_S 是最大的项，故选择定则仍为 $\Delta M_S=\pm 1$，$\Delta M_I=0$. 于是，共振磁场值为

$$H(M_I)=\frac{h\nu}{\beta g}-\frac{A}{\beta g}M_I. \tag{9.2.41}$$

因此考虑到超精细作用的一级效应时，每个电子跃迁都由 $(2I+1)$ 条等距离 $\Delta H=\frac{A}{\beta g}$ 的谱线构成. 图 9.2.10 是 $S=\frac{1}{2}$，$I=1$ 的磁离子在强磁场中的超精细劈裂和允许跃迁. 若磁电子与 n 个相同的核作用，则劈裂为 $(2nI+1)$ 条谱线. 例如 KCl 中的 F 心是一个负离子空位吸附一个电子构成. ^{39}K 的核自旋 $I=\frac{3}{2}$. 被吸附的电子与 6 个最邻近的 ^{39}K 核作用，使原来的一条谱线劈裂

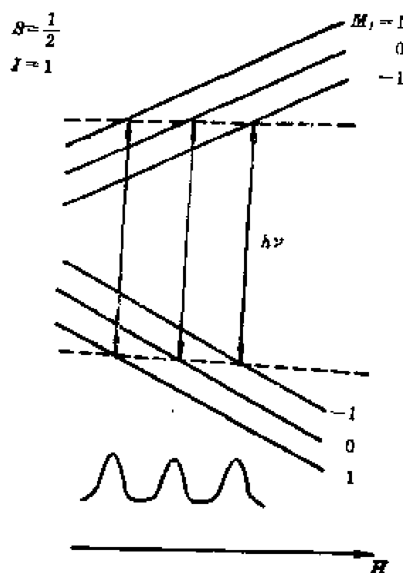


图 9.2.10 在强磁场中 $S=1/2, I=1$ 的超精细劈裂和允许跃迁

为 19 条谱线. 但是，用通常的灵敏度不很高的 EPR 谱仪，只能看到一条宽谱线. 后来用Feher[38]提出的电子-核双共振 (Electron-Nuclear Double Resonance, 简称 ENDOR)，即饱和核磁共振跃迁观察对 EPR 跃迁的强度的影响方法证实了以上的预言. 所以，ENDOR 技术是研究超精细作用的有力工具. 特别是研究那些在 EPR 谱中不能分辨的超精细结构，ENDOR 是不可缺少的.

如果考虑到核四极矩与电子电荷的作用和核 Zeeman 效应，则还应加入 $\boldsymbol{I}\cdot\overrightarrow{\boldsymbol{Q}}\cdot\boldsymbol{I}$，$-\beta_n g_n \boldsymbol{H}\cdot\boldsymbol{I}$ 两项. 其中 $\overrightarrow{\boldsymbol{Q}}$ 为核四极矩张量，β_n 为核玻尔磁子，g_n 为核 g 因子.

综上所述，一个能够描述晶体中磁离子 EPR 谱的精细结构和超精细结构的自旋哈密顿量为

$$\mathscr{H}_S=\boldsymbol{S}\cdot\overrightarrow{\boldsymbol{D}}\cdot\boldsymbol{S}+\beta\boldsymbol{H}\cdot\overrightarrow{g}\cdot\boldsymbol{S}+\boldsymbol{S}\cdot\overrightarrow{\boldsymbol{A}}\cdot\boldsymbol{I}+\boldsymbol{I}\cdot\overrightarrow{\boldsymbol{Q}}\cdot\boldsymbol{I}-\beta_n g_n\boldsymbol{H}\cdot\boldsymbol{I}. \tag{9.2.42}$$

当晶体具有轴对称、三角、四方和六角对称时，上式可简化为

$$\begin{aligned}\mathscr{H}=&D\left[\boldsymbol{S}_z^2-\frac{1}{3}S(S+1)\right]+\beta g_{/\!/}H_z\boldsymbol{S}_z+\beta g_{\perp}[H_x\boldsymbol{S}_x+H_y\boldsymbol{S}_y]\\&+A_{/\!/}\boldsymbol{S}_z\boldsymbol{I}_z+A_{\perp}(\boldsymbol{S}_x\boldsymbol{I}_x+\boldsymbol{S}_y\boldsymbol{I}_y)+P\left[\boldsymbol{I}_z^2-\frac{1}{3}I(I+1)\right]-\beta_n g_n\boldsymbol{H}\cdot\boldsymbol{I}.\end{aligned} \tag{9.2.43}$$

式(9.2.42)和式(9.2.43)还只能描述电子自旋 $S\leqslant 2$ 的磁离子. 对于 $S>2$ 的磁离子，例如 M_n^{2+}，$S=\frac{5}{2}$ 还应加入 S 的高次方项. 对于立方对称晶体应加入

$$\mathscr{H}=\frac{1}{6}a\left\{\boldsymbol{S}_x^4-\boldsymbol{S}_y^4+\boldsymbol{S}_z^4-\frac{1}{5}S(S+1)[3S(S+1)-1]\right\}, \tag{9.2.44}$$

其中 a 为立方场参数.

对于轴对称和六角对称，取对称轴为 z 轴，则自旋哈密顿量中还应加入

$$\mathscr{H}=\frac{1}{180}F[35\boldsymbol{S}_z^4-30S(S+1)\boldsymbol{S}_z^2+25\boldsymbol{S}_z^2-6S(S+1)+3S^2(S+1)^2] \tag{9.2.45}$$

对于四方对称，取对称轴为 z 轴，自旋哈密顿量中 S^4 的项应为式(9.2.44)与式(9.2.45)之和. 对于三角对称，自旋四次方的项也应为式(9.2.44)与式(9.2.45)之和，但取三角轴为 z 轴，将(9.2.44)变换到新的坐标系，则含自旋四次方的项为

$$\begin{aligned}\mathscr{H}=&\frac{1}{180}(F-a)[35\boldsymbol{S}_z^4-30S(S+1)\boldsymbol{S}_z^2+25\boldsymbol{S}_z^2-6S(S+1)\\&+3S^2(S+1)^2]+\frac{a\sqrt{2}}{36}[\boldsymbol{S}_z(S_+^3+S_-^3)+(\boldsymbol{S}_+^3+\boldsymbol{S}_-^3)\boldsymbol{S}_z],\end{aligned} \tag{9.2.46}$$

其中 $S_\pm=\boldsymbol{S}_x\pm\mathrm{i}\boldsymbol{S}_y$.

用上述的自旋哈密顿量可以描述各种晶体环境中 EPR 谱的谱线位置. 数目和强度随磁场和晶轴夹角的变化规律. 如果再加上反映磁离子和磁离子之间，以及磁离子与晶格振动之间的相互作用项，则还可以描述 EPR 谱的线形和线宽的变化规律. 从而可以获得关于弛豫过程的信息. 限于篇幅，不再介绍了.

9.2.4 电子顺磁共振的测量

由上述可知，顺磁共振涉及到的主要物理参数有：晶体场参数（a 为立方场参数，D 为轴场参数，超精细耦合常数 A 和 g 因子等．这些参数可以提供关于固体中离子所处位置的局域对称性、基态能级劈裂情况以及磁电子与核的耦合方式等方面的知识，这一节简要介绍如何用 EPR 实验测量这些参数．

1．单晶样品

以立方 ZnS:Mn^{2+} 单晶为例，说明 EPR 谱的测量和分析的一般步骤．将天然的或人工生长的 ZnS:Mn^{2+} 单晶切割成线度为 3 mm 左右的小块．用 X 射线衍射方法确定晶轴．将晶体固定在带有测角仪的样品杆上，然后将样品杆放入谐振腔中．硫化锌的解理面为{110}面．让恒磁场 $\boldsymbol{H}_0$ 在解理面(110)内转动，这样磁场可以通过[001] [111]和[110] 等方向．取四次轴为 z 轴，即当磁场平行于[001]方向时 $\theta=0^{\circ}$，测得的 Mn^{2+} 离子的谱如图 9.2.6 所示．用数字频率计测量微波频率，用核磁共振高斯计测量每条谱线的共振磁场值，然后根据谱线的相对强度比来辨认跃迁．因为谱线强度正比于 $(S+M_S)(S-M_S+1)$，对于 Mn^{2+} 而言，$S=\frac{5}{2}$，相对强度比为

$$I_{5/2}:I_{3/2}:I_{1/2}:I_{-1/2}:I_{-3/2}=5:8:9:8:5,$$

这里按惯例用跃迁的上能级的指标来标志谱线．I_{M_S} 代表 $M_S \leftarrow M_S-1$ 跃迁的谱线的强度．

表 9.2.2 室温下 ZnS:Mn^{2+}中 Mn^{2+} 的 EPR 谱线位置 H // [001] $\nu=9.415$GHz

M_S \ M_I	−5/2	−3/2	−1/2	1/2	3/2	5/2
−1/2	3164.9	3230.7	3298.0	3367.5	3436.8	3508.0
5/2	3179.5	3242.6	3305.5	3370.8	3136.8	3502.6
1/2	3189.2	3254.2	3320.3	3387.8	3458.8	3525.5
−3/2	3198.8	3265.7	3334.5	3404.8	3475.5	3549.4
3/2	3214.0	3277.3	3343.0	3408.0	3475.5	3543.2

立方场中 Mn^{2+} 离子的谱可用如下的自旋哈密顿量来描述：

$$\mathscr{H}=\beta g \boldsymbol{H}\cdot\boldsymbol{S}+\frac{1}{6}a\left\{S_x^4+S_y^4+S_z^4-\frac{1}{5}S(S+1)[3S(S+1)-1]\right\}+A\boldsymbol{S}\cdot\boldsymbol{I}. \tag{9.2.46}$$

超精细作用计算到二级近似，立方场计算到一级近似．求出式(9.2.46)的本征值，再利用选择定则$\Delta M_S=\pm 1$，$\Delta M_I=0$，可以求出，各谱线的共振磁场位置[20]

$$\begin{aligned}H(M_S,M_I)=&H_0-\frac{A}{\beta g}M_I-\frac{A^2}{2H_0\beta^2 g^2}\left[\frac{35}{4}-M_I^2+M_I(2M_S-1)\right]\\&-\frac{a}{384\beta g}(35\cos^4\theta-30\cos^2\theta+5\sin^4\theta\cos 4\psi)\cdot\\&(56M^3-84M^2-134M+81),\end{aligned} \tag{9.2.47}$$

其中 $H_0=\frac{h\nu}{\beta g}$. 由表9.2.2的实验数据和式(9.2.47)(取 $\theta=0°$), 可以计算出立方场参数 a, 超精细耦合常数 A, 以及 g 因子. 如表 9.2.3 所示. 其中 a 和 A 的符号由液氦温度下的电子顺磁共振实验决定.

表 9.2.3 $ZnS:Mn^{2+}$ 单晶中 Mn^{2+} 的 EPR谱的自旋哈密顿参数

H_0	$0.33594\pm0.00003T$
A	$-0.00029\pm0.00003cm^{-1}$
a	$+0.00078\pm0.00002cm^{-1}$
g	2.0024 ± 0.0002

2. 多晶粉末样品

在确定晶场参数和各项异性超精细耦合常数方面，单晶样品比多晶粉末样品具有不可比拟的优越性. 但单晶试样难于制备，许多顺磁共振实验还是在多晶样品上进行的. 对于多晶粉末样品测得比较多的是 g 因子和自旋浓度. 下面简要介绍一下测量方法.

(1) g 因子的测定

通常用两种方法测量 g 因子: 直接法和比较法. 由于多晶粉末样品 g 值是各向同性的, 由共振条件有

$$g=\frac{h\nu}{\beta H_0}.$$

直接法是分别独立地测量共振时的频率和磁场，然后由上式计算出 g 因子. 例如用频率计测量微波频率，用核磁共振高斯计测共振时的磁场值. 当测量精度要求不太高或没有核磁共振高斯计的情况下，可用比较法测 g 因子. 这时是借助于一个已知 g 因子和超精细劈裂间距的参考样品来测量共振磁场值. 用这个参考样品的超精细结构谱线间距作标尺，例如 $MgO:Mn^{2+}$ 中的 Mn^{2+} 谱就是通常用于测磁场的锰标尺. 在室温下在 X 波段已经测得 $MgO:Mn^{2+}$ 中 Mn^{2+} 的 g 因子等于 2.0014 ± 0.0005, 超精细劈裂间距 $A/g\beta=A'=86.7\pm0.2$Gs[30].

将待测试样和参考样品放在一起同时测量. g_x, g_R, H_0x, H_{0R} 分别表示待测样品和参考样品的 g 因子和共振磁场值, 并令 $\Delta H=H_{0R}-H_{0x}$, 在共振时有

$$h\nu=g_R\beta H_{0R}=g_x\beta H_{0x}=g_x\beta(H_{0R}-\Delta H).$$

通常 $\Delta H\ll H_{0R}$, 所以有

$$g_x=g_R\left[1-\frac{\Delta H}{H_{0R}}\right]^{-1}\approx g_R\left(1+\frac{\Delta H}{H_{0R}}\right). \quad (9.2.48)$$

g_R 是已知的, H_{0R} 可以用频率计测得频率 ν 后用 $H_{0R}=h\nu/\beta g_R$ 计算出. ΔH 由超精细谱线的间距确定. 例如在谱图上量得 $MgO:Mn^{2+}$ 中 Mn^{2+} 的第三条谱线$\left(H_{\frac{1}{2}}=H_0-\frac{A'}{2}\right)$和第四条谱线$\left(H_{-\frac{1}{2}}=H_0+\frac{A'}{2}\right)$之间的距离为 a(cm) H_{0R} 和 H_{0x} 之间的距离为 b(cm), 则 $\Delta H=86.7\frac{b}{a}$Gs.

在用比较法测 g 因子时，尽量选 g 值接近待测试样的 g 值的参考样品. 固体样品的 g 值可以在 1 到 8 之间，锰标尺只适用于 g 值接近于 2 的那些样品.

(2) 自旋浓度的测量

由于顺磁共振信号的强度(吸收线下的面积)与自旋浓度(即顺磁离子的浓度)成正比，所以可用比较法，即将未知样品与已知浓度的标准样品，在完全相同的条件下测得的谱线强度进行比较，便可计算出自旋浓度.

假定未知样品的自旋数为 N_x，标准样品的自旋数为 N_s，则有

$$N_x = N_s \frac{(H_m)_s P_s^{1/2} G_s A_x}{(H_m)_x P_x^{1/2} G_x A_s}$$

其中 G 为放大器增益，P 为微波功率，H_m 为调场幅度，A 为顺磁共振信号的面积. 当 $P_s = P_x$，$G_s = G_x$，$(H_m)_s = (H_m)_x$ 时有

$$N_x = \frac{A_x}{A_s} N_s .$$

应当指出的是，定量测量自旋浓度最好采用双矩形腔(TE_{104})，而且选定的标准样品具有和待测样品相近的介电常数，线宽、线型和自旋数，这样可以减少误差.

近十多年来，电子顺磁共振技术有了很大的进展，主要表现在以下一些方面：

首先，电子计算机固体器件等电子技术的新发展引起了电子顺磁共振技术革命性的突破. 部分商品化谱仪已采用耿氏二极管振荡器[31]代替速调管. 它具有结构简单，操作方便，寿命长等优点. 为了提高灵敏度，采用场效管微波前置放大器，信噪比提高了一个数量级. 在商品化谱仪中广泛采用电子计算机控制谱仪工作和处理数据[32]，大大提高了电子顺磁共振谱仪的灵敏度和分辨率.

为了克服由于噪声所引起的极限灵敏度的限制，不仅用电子学方法加以改善，随着磁共振理论的发展，当前也趋于用物理方法来提高检测共振信号的技术指标. 多重共振波谱技术[33]就是用物理方法调整能级间布居数的数值，从而提高信噪比和分辨率. 电子-核双共振(ENDOR)[34]技术对减少谱线数目，改善分辨率是非常有效的. 它还可以用来精确测定超精细耦合常数. 而三重共振不仅在信噪比方面较双共振技术有显著提高，而且它可以用来确定非等价核各向异性超精细耦合常数的相对符号. 近几年来商品化的脉冲电子顺磁共振谱仪已经问世，用它可以直接地检测快速瞬态顺磁共振信号的顺磁弛豫参数，这对探索许多动力学过程有重要意义[35].

为了探索样品在不同环境下，电磁辐射与顺磁物质相互作用的规律及改善测量方法，陆续出现了高温腔、低温腔[36]、高压腔[37]、双模腔[38]、双样品腔[39]及光辐照腔[40]和与之相配合的附属设备. 为了研究固体中基态为非磁性而激发态具有顺磁性的局域电子态的性质，发展了光诱导磁共振和光检测磁共振技术[41]. 前者是利用激光将待测体系激发到磁性激发态，而直接测量磁共振信号；后者是测量在发生顺磁共振时光吸收和光发射信号的变化. 电子顺磁共振技术与光谱技术和激光技术的结合，大大开拓了它的应用范围.

参考书目

E. R. Andrew, *Nuclear Magnetic Resonance*, Cambridge University Press(1955).

A. Abragam, *The Principles of Nuclear Magnetism*, Oxford University Press(1961).

C. P. Slichter, *Principles of Magnetic Resonance*, Springer-Verlag(1978), 2nd edition.

A. Abragam and B. Bleancy, *Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions*, Oxford, New York, (1970).

R. S. Alger, *Electron Paramagnetic Resonance, Techniques and Application, Interscience*, New York, (1968).

C. P. Poole, Jr., *Electron Spin Resonance, A Comprehensive Treatise on Experimental Techniques*, Second Edition, Wiley-Interscience Publication, New York, (1983).

参考文献

[1] E. M. Purcell, H. C. Torrey and R. V. Pound, *Phys. Rev.*, **69**(1946), 37.

[2] F. Bloch, W. W. Hansen and M. E. Packard, *Phys. Rev.*, **69**(1946), 127.

[3] F. Bloch, *Phys. Rev.*, **70**(1946), 460.

[4] A. Abragam, *The Principles of Nuclear Magnetism*, Oxford University Press(1961), pp. 93～96.

[5] G. E. Pake, *J. Chem. Phys.*, **16**(1948), 327.

[6] J. H. Van Vleck, *Phys. Rev.*, **74**(1948), 1168.

[7] E. R. Andrew and R. G. Eades, *Proc. Roy. Soc.*, **218**A(1953), 537.

[8] M. H. Cohen and F. Reif, *Solid State Phys.*, **5**(1957), 321.

[9] R. Blinc, *Physies Reports*, **79**(1981)331.

[10] C. P. Slichter, *Principles of Magnetic Resonance*, Springer Verlag(1978), 2nd edition, pp. 106～120.

[11] H. L. Anderson, *Phys. Rev.*, **76**(1949), 1460.

[12] H. E. Weaver, *Phys. Rev.*, **89**(1953), 923.

[13] K. Narita, J. Umeda and H. Kusunoto, *J. Chem. Phys.*, **44**(1966), 2719.

[14] E. L. Hahn, *Phys. Rev.*, **80**(1950), 580.

[15] 孟庆安, 波谱学杂志, **1**(1984), 221.

[16] 金庆华, 周边明, 郭振亚, 李子元, 靳健, 波谱学杂志, **2**(1985), 333.

[17] E. Zavoisky, *J. Phys. USSR*, **9**(1945), 211, 245.

[18] R. L. Cummerow and D. Halliday, *Phys. Rev.*, **70**(1946), 433.

[19] F. Bloch, W. W. Hansen and M. Packard, *Phys. Rev.*, **69**(1946), 127.

[20] 谢希德, 方俊鑫, 《固体物理学》, 下册, 上海科学技术出版社(1962), p. 294

[21] C. P. Poole, Jr., *Elecctron spin Resonance, A Comprehensive Treatise on Experimental Techniques, Interscience*, New York(1967).

[22] R. S. Alger, *Electron Paramagnetic Resonance, Techniques and Application, Interscience*, New York, (1968).

[23] M. H. L. Pryce, *Proc. Phys. Soc.* (London), **A63**(1950), 25

[24] A. Abragam and M. H. L. Pryce, *Proc. Roy. Soc.* (London), **A205**(1951), 135.

[25] R. W. H. Stevens, *Proc. Phys. Soc.*, **65** (1952), 209; *Proc. Roy. Soc.*, **A214** (1952), 237.
[26] E. U. Condon and G. H. Shortley, *The Theory of Atomic Spectra*, Cambridge Univ. Press, Cambridge, 1957.
[27] A. Abragam and B. Bleancy, *Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions*, Oxford, New York (1970).
[28] G. Feher, *Phys. Rev.*, **103** (1956), 834.
[29] L. M. Matarrese and Chihiro Kikuchi, *J. Phys. Chem. Solids*, **1** (1956) 117.
[30] W. Low, *Phys. Rev.*, **105** (1957) 793.
[31] F. Momo, G. A. Ranier and A. Sotgiu *J. Phys. E: Sci. Instrum.*, **14** (1981) 148.
[32] F. G. Herring, J. Mayo and P. S. Phillips, *J. Magn. Reson.*, **34** (1979), 413.
[33] M. M. Dorio and J. H. Freed, *Multiple Electron Resonance Spectroscopy*, PlenumPress, New York, (1979).
[34] L. Kevan and L. D. Kispert, *Electron Spin Double Resonance Spectroscopy*, John Wiley & Sons, New York (1976).
[35] L. Kevan and R. N. Schwartz, *Time Domain Electron Spin Resonance*, Wiley, New York (1979).
[36] P. Sharrock, *J. Magn. Reson.*, **33** (1979) 465.
[37] P. Ceve and R. Sririrasan, *Rev. Sci. Instrum.*, **49** (1978) 1282
[38] D. T. Teaney, M. P. Klein and A. M. Portis, *Rev. Sci. Instrum.*, **6** (1961) 721.
[39] J. S. Hyde, *J. Chem, Phys.*, **35** (1962) 368.
[40] S. Geschwind, *Electron Paramagnetic Resonance*, Plenum Press, New York (1972).
[41] S. T. Van der Bent, A. de Jager and T. J. Schaafsma, *Rev. Sci. Instrum.* **47** (1976) 117.

第十章 低温与超导实验

陆 果 李传义

(北京大学物理系)

§10.1 低温液体

低温液体是沸点比室温低得多的液态气体，例如液体氮和液体氦等．在固体物理实验中，常用它们作为冷源来冷却实验样品或装置．

10.1.1 基本原理

几种常用的低温液体的一些物理性质数据在表10.1.1中列出．浸泡在低温液体中的实验样品或装置的冷却，靠的是低温液体在沸腾或蒸发时要吸收一定的热量(气化潜热)．如果用低温

表 10.1.1 常用低温液体的一些物理性质数据

物理量名称和单位	氧	氮	氖	正常氢	仲 氢*	氦 4	氦 3
摩尔质量 g	32.00	28.01	20.18	2.016	2.016	4.003	3.016
三相点 温度 K	54.36	63.15	24.56	13.95	13.80		
三相点 压强 Pa	150	12530	43379	7205	7042		
三相点 压强 mmHg	1.13	93.98	325.4	54.04	52.82		
正常沸点(1atm) 温度 K	90.19	77.34	27.10	20.39	20.27	4.22	3.20
正常沸点(1atm) 液体密度 kg/m³	1142	808.6	1207	70.96	70.79	125.0	59.3
正常沸点(1atm) 蒸气密度 kg/m³	4.48	4.61	9.50	1.33	1.34	16.89	
正常沸点(1atm) 气化潜热 kJ/l	242	161	105	31.6	31.5	2.55	0.51
临界点 温度 K	154.6	126.2	44.5	33.2	33.0	5.20	3.32
临界点 压强 MPa	5.04	3.40	2.73	1.32	1.29	0.227	0.115
临界点 压强 atm	49.8	33.6	26.9	13.0	12.8	2.24	1.13
临界点 密度 kg/m³	436	314	483	30.1	31.4	69.6	41.5
0°C，1atm气体密度 kg/m³	1.4	1.3	0.9	0.09	0.09	0.18	0.13
0°C，1atm气体与等质量正常沸点液体的体积比≈	800	650	1300	800	800	700	400
显热($\frac{\text{正常沸点}}{\text{到300K}}$) kJ/kg	194	234	282	3510	4010	1540	

* 该栏中三相点和正常沸点温度系指平衡氢的值。

蒸气冷却，则是靠低温蒸气在升温过程中吸收热量；对于等压过程，其值等于升温时气体焓值的增加(显热).

要得到几 K 的低温，通常用液体 ^{4}He 作为冷源. 由于氦气比较贵，进行实验时要回收.

液氦是量子液体，具有显著的零点能效应. 其原因是，氦原子量很小，具有大的零点运动动能；氦原子具有满壳层的电子结构，它们之间的吸引力很弱.

零点能效应使常压下的氦在绝对零度下仍是液体而不固化，并使其体积膨胀，密度减小，汽化潜热很小. 这些特点在液氦的实验性质上有明显的反映，例如：减小了氦的气液两相之间的差别，使得液面的测量比较困难；液氦的汽化潜热很小，1 升液氦的汽化潜热只能使 32 克铜从 300 K 冷却到 4.2 K，因此通常先用液氮预冷实验装置，以节省液氦.

氮和 ^{4}He 的相图如图 10.1.1 和图 10.1.2 所示，两者有很大的不同. 在 24.97atm 压强以下降低温度时*，在 T_λ 温度下液氦将经历二级相变，从普通的液氦(HeI)转变成具有超流动性的液氦(HeII). 发生相变时的比热温度关系曲线形状像希腊文"λ"，因此通常称此相变为 λ 相变. HeII 具有一系列奇特的性质，例如它能够流过细毛细管或狭缝而不呈现出任何粘滞性；它具有极高的热导率，以致在不太高的热流下，HeII 中不会因过热而产生气泡，即液体不再沸腾，异常平静；它可以在容器壁上形成薄膜，甚至会爬行越过容器，等等.

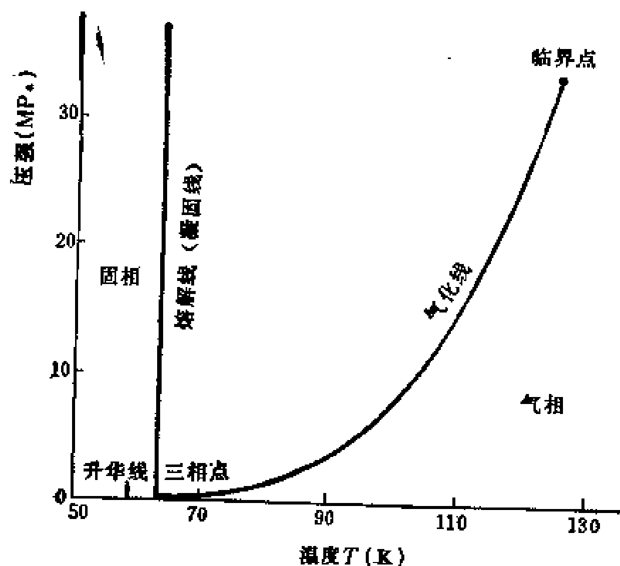


图 10.1.1 氮的相图

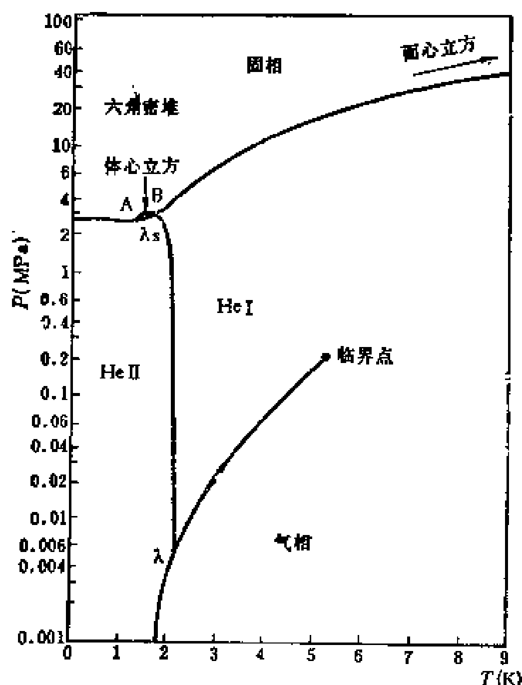


图 10.1.2 ^{4}He 的相图

HeII 的特性可以用唯象的二流体模型来解释. 该模型把 HeII 看成是正常部分(密度为 ρ_n)和超流部分(密度为 ρ_s，具有零熵和零粘度)的混合体，它们之间没有摩擦，总密度为 $\rho=\rho_n+\rho_s$. 随着温度的降低，ρ_n 减小，ρ_s 增大，如图 10.1.3 所示.

* 沿气化线减压降温可获得低于4.2k的温度，例如直到 1K.

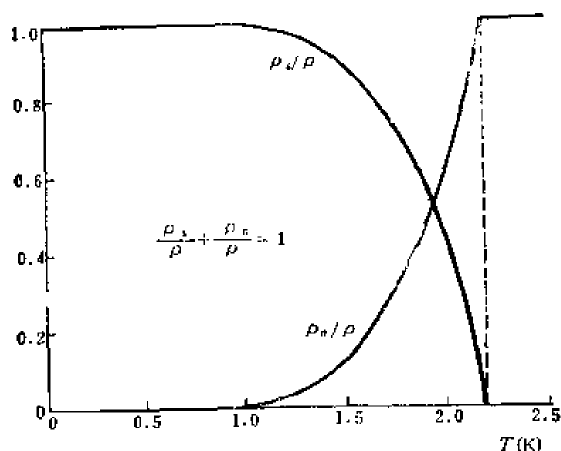


图 10.1.3　ρ_n 和 ρ_s 随温度的变化

HeII 的这些特性，在实验工作中也应注意到．有些实验装置在室温下以至浸泡在 HeI 中都觉察不出有漏洞，但是浸泡在 HeII 中却漏得很厉害，通常称此为 λ 漏．爬行膜会造成液氦蒸发量的大幅度增加，从而增加了 T_λ 温度以下减压降温的困难．

10.1.2　实验装置和实验方法

通常采用带有真空夹层的杜瓦容器和杜瓦管*来贮存和输送低温液体．往容器中灌注低温液体时，由于容器较热，应先注入少量低温液体使容器预冷．对于开口较小的容器，尤其要注意这一点，否则迅速气化所造成的气流会使低温液体难以注入容器而造成浪费．这时，应使用延伸到容器底部的输液管．

1．实验用液氦杜瓦容器

准备进行液氦实验的玻璃杜瓦瓶系统如图 10.1.4 所示．由于氦气要回收，实验装置又要用液氮预冷，因此实验工作必须按一定的步骤进行，否则可能会造成氦气的丢失甚至造成事故．

（1）液氦杜瓦瓶夹层的处理

液氦玻璃杜瓦瓶的上部有一真空夹层抽气支管 H．在实验过程中，氦气会通过杜瓦瓶壁的室温部分渗入夹层，这时可通过 H 重新抽空．在保证杜瓦瓶夹层真空气密的前提下，夹层只需用机械泵抽到低真空．一旦向杜瓦瓶内灌注液氦，由于除氦以外的剩余气体全部凝结，夹层真空度会大幅度提高．至于这时能否达到夹层所需要的 10^{-3}～10^{-4}Pa（10^{-5}—10^{-6} 托）的高真空，关键在于夹层中氦气含量的多少．经验的做法是，通过支管 H 使夹层反复抽空和放入空气 5～10 次，用空气"冲洗"夹层空间，然后在抽空后封住，可用真空阀门或用夹子夹紧接在 H 上的真空橡皮管．

（2）液氦杜瓦瓶的气密实验

为了在实验过程中尽量少丢失氦气，液氦杜瓦瓶和盖子之间要求气密，可用抽真空或加压试验来检验．要注意到，图 10.1.4 的装置只能承受很低的过压．

* 短时间输送液氮时，可以采用单层管．

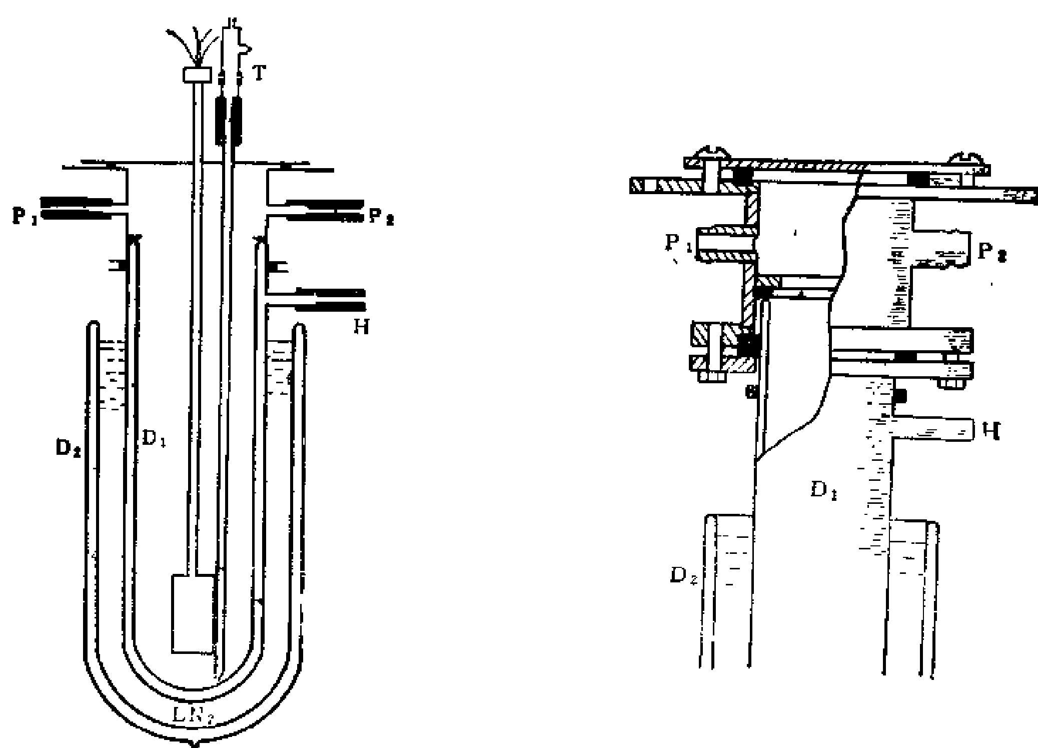


图 10.1.4 液氦实验用玻璃杜瓦瓶系统

(3) 预冷

为了节省液氦，通常都要在灌注液氦之前，先用液氮把实验装置预冷到 77K 附近.

如果实验装置 S 的热容较小，可以采用间接预冷的方法. 在灌注液氦之前数小时，向抽过真空的液氦杜瓦瓶 D_1 内充进氦气，并在液氮杜瓦瓶 D_2 中灌满液氮，通过低真空的 D_1 夹层和 D_1 中的氦气冷却实验装置 S. 倘若 D_1 中未充氦气，则要提前十几小时预冷.

如果实验装置 S 的热容较大，或者希望预冷时间短些，则可以采用直接预冷方法. 在液氦杜瓦瓶 D_1 中充入干燥氦气后打开夹住 P_1 和 P_2 的夹子，通过输液管 T 灌注液氮直至浸没装置 S，接着在 D_2 中灌满液氮. D_1 中的液氮一旦平静下来，即表明装置 S 已冷却到了液氮温度. 在灌注液氦之前，用夹子夹紧 P_2，通过 P_1 压进氦气使液氮从输液管 T 的上端流出. 杜瓦管 T 的下端要用乳胶管接长，下部用小弹簧把胶管斜口压在杜瓦瓶底，使预冷用的液氮都能被压出来. 否则不仅需要消耗相当数量的液氦来冷却剩下的液氮，而且蒸发出来的氮气还会污染液化器系统中的氦气，严重时甚至会堵塞低温管道.

预冷时一定要注意实验装置 S 中是否有悬挂在真空中的部件，如果有的话就必须采取措施把它冷却下来(例如可以在真空室中充入少量热交换气体，或者接通预先安装好的机械开关等). 当真空室中有活性炭时要特别留心这一点. 因为活性炭在液氦温度下有很强的吸附能力，会大大提高真空室的真空度，从而使其难以传导热量. 如果不采取措施预冷这种悬吊着的样品，它可能会消耗掉杜瓦瓶中几乎全部的液氦.

此外，在灌注液氦之前，要先检查一下瓶底有没有上次实验之后凝结的水；这些水如不事先

去掉，就会在注入液氦时突然结冰膨胀，有时甚至会胀破玻璃杜瓦瓶.

2. 液氦的灌注

如果直接从氦液化器把液氦灌注到实验杜瓦瓶中，则必须把预冷好的实验杜瓦瓶上的直输液管 T 连接到氦液化器的放液杜瓦管的出口端，抽走 D_1 中的氮气后充入氦气，使 D_1 与回气管道连通，然后逐渐打开放液阀开始输液.

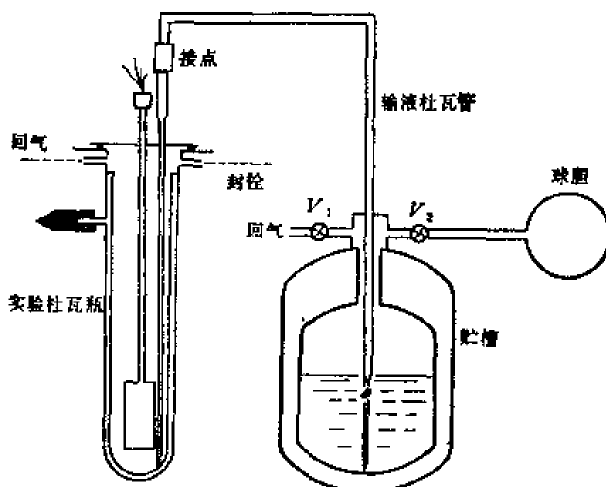


图 10.1.5 从贮槽向实验杜瓦瓶灌注液氦

显然，更方便的是使用液氦贮槽，把它推到实验装置边上来灌注，这样可不必搬动恒温器及拆装它与外部测量控制系统的连接. 一般是先测量贮槽中液氦面的高度，然后按图 10.1.5 接好、关闭阀 V_1，打开阀 V_2，用手指在球胆上施加起伏变化的压力，使球胆内的室温氦气振荡地进入贮槽内，于是液氦通过输液杜瓦管被压进实验杜瓦瓶. 也可以用氦气钢瓶通过减压阀来加压，但一定要注意过压不能太高，一般不超过0.1atm，否则不仅热气的进入会消耗液氦，而且泄压时液氦的汽化也会造成较大的损耗. 减小液氦损耗的一种方法是，利用待灌杜瓦容器回气管道上的抽机，把液氦从贮槽中吸到待灌杜瓦容器中来，这时抽机的出气口接到气柜.

在灌注液氦的过程中，要注意以下几点：

(1) 输液杜瓦管 T 的夹层段要延伸到液氮温度以下，再往下可用单管，单管段的出口要在瓶底附近，以充分利用冷氦气致冷，并避免开始时的猛烈汽化把液氦冲走.

(2) 第二次灌注时必须防止热氦气直接冲击原有的液氦，否则液氦将会几乎全部耗尽. 为此可在杜瓦管 T 夹层段终端换接单管的部位制作一活动接头，第二次输液时在 T 夹层段的下端改接一小段下端封口侧面开口的管子使热气不直冲向下，并提高 T 使它在液面以上. 对于经常需要两次灌注液氦的实验杜瓦瓶，也可以同时安装两根直输液杜瓦管，其中一根杜瓦管的下端处在较高的位置.

(3) 在放液时开始要慢，使回气接近室温，到瓶底出现液氦时再加快放液速度.

(4) 在输液过程中要注意观察. 如果夹层处理、预冷和液氦灌注均按上述要求进行，则杜瓦瓶盖和回气管道上基本上不结霜，液氦也较平静. 如果发现液氦剧烈沸腾，则必定有其它的漏热存在. 例如，如果浸在液氦中的中空容器的室温部分漏气，则空气会不断凝入容器而消耗大量液氦.

3. 液氦杜瓦容器(或贮槽)的搬运以及实验结束后的处理

在把实验杜瓦瓶搬运到实验室的路途中，可用球胆组回收氦气. 到实验室后，把 P_1 或 P_2 接到回气管道上，即可开始进行实验. 必须确保回气管道的阀门已经打开.

实验结束后，可以启动液氦杜瓦瓶底的电加热器，蒸发掉剩余的液氦；也可以在杜瓦瓶夹层中充入少量氦气，使瓶中剩余的液氦较快地气化(但是切忌充入夹层过量氦气，特别是当瓶中剩

余液氦较多时更应注意，否则会由于汽化过猛而造成事故）．待液氦全部汽化后，用机械泵把瓶内氦气抽送到回气管道中去．由于液氦杜瓦瓶中温度很低，其中的氦气量是相当可观的．

实验过程中如果发生液氦喷出事故，一般来说是堵不住的，要靠泄压（例如使 P_1 或 P_2 连通大气）来停止喷出．实验结束后必须把液氦杜瓦瓶以及其它有可能在低温下凝入了氮气或空气的部件的封口全部打开，以免在温度回升时装置中所凝结的气体猛烈膨胀而造成新的事故．

4．液面的测量

对于玻璃杜瓦瓶，可以用肉眼通过未镀银的观察缝直接观测液面；对于金属杜瓦容器，则必须用液面计测量液面的高度．

室温端封闭、低温端开口的直管中的气柱，在一定条件下会发生纵向振荡，称为热声振荡．利用这种振荡，可以制成简便的热声振荡液面计．例如，可以在内径 2～3 mm 的薄壁不锈钢管或德银管的上端接一黄铜制成的喇叭口，再在其上罩一层薄橡皮膜，当提升管子使其下端刚刚离开液面到蒸气中时，按在橡皮膜上的手会感觉到热声振荡的强度突然增大，频率突然增高．这种方法主要用于氦和氢液面的短时间的间断测量，例如测量贮槽中的氦液面．

根据液氦和气氦介电常数的不同所制成的电容液面计，可以连续测量液面高度的变化，且消耗液氦很少，不受磁场影响．利用 Nb-Ti 等超导线电阻的变化也可以连续测量液面．在实验室中还经常用固定在杜瓦瓶中不同位置上的碳电阻来监测氦液面．这种方法简便可靠，消耗液氦也很少．

5．安全知识

低温液体温度很低，汽化时会产生大量的气体，使用时必须注意安全．

（1）盛低温液体的容器不能完全封死，必须留有供蒸气逸出或回收的通道，否则由于不可避免的外界漏热使低温液体逐渐汽化，容器中的压强将逐渐升高，最后会导致装置损坏甚至爆炸．实验结束时尤其不可疏忽大意，一定要把可能存有低温液体的密封部件的阀门或封口打开．

（2）盛有低温液体的杜瓦容器的夹层的封口必须保护好，切不可突然打开或充入过量的气体，否则即使回气管道阀门开着也会造成装置破裂等事故．

（3）使用玻璃杜瓦瓶时，应避免骤冷骤热．灌注低温液体时开始要慢，热的部件不要触碰杜瓦瓶冷壁．同时，还应避免金属尖角划伤玻璃壁，否则该处遇冷时容易破裂．

（4）当心不要让低温液体触及裸露的皮肤，尤其不能让它触及眼睛或落入衣领、鞋子里，否则可能会造成严重的冻伤．如果冻伤了，切忌烘烤，应当先解开脱掉影响受伤部位血液循环的带子和衣服，然后把受伤部位放在 40.5～45℃的温水浴中．严重冻伤者应送医院治疗．

尤其要注意的是，化学性质十分活泼的氢和氧所凝结成的低温液体有着特殊的危险性，使用时必须有严密的安全措施．

在使用液氮和惰性气体时要注意通风．在通风不良的室内，当大量氮气逸出使空气中氧含量低于 14—16％ 时，人会在没有任何先兆的情况下突然失去知觉．

§ 10.2 固体的低温物理性质

低温下固体的热容、热导、电阻和磁化率等物理性质随温度变化的规律，为人们进行固体物理的研究提供了常规手段.

10.2.1 温度的测量

在固体的低温物性的研究中，通常采用热力学温度或绝对温度.

1. 实用气体温度计和蒸气压温度计

通常所用的定容气体温度计由测温泡、压强计和连接毛细管组成. 根据理想气体状态方程，当保持气体质量和体积一定时，所示压强与测温泡温度之间有一一对应的关系.

蒸气压温度计的结构与上述气体温度计类似，只是测温泡可小些，连接毛细管可粗些. 它所依据的原理是，化学纯物质的饱和蒸气压和温度之间具有确定的一一对应的关系（参见表 10.2.1）. 因此，测温时必须保证系统中的气体处在饱和状态下，并保证测温泡的温度比其它任何部分的温度都低，否则会得到错误的结果.

2. 电阻温度计

（1）铂电阻温度计

纯度足够高的金属元素的电阻遵从马提生定则：$R=R_i(T)+R_r$，其中 $R_i(T)$ 是理想电阻，R_r 是剩余电阻. 当 $T>\Theta/2$ 时，$R\approx R_i(T)\propto T$；当 $T<\Theta/10$ 时，$R_i(T)\propto T^n(n\approx2\sim5)$；在 Θ 的几十分之一以下，$R\approx R_r$，与温度无关.

铂的 $\Theta=225\mathrm{K}$，性能稳定，纯度可高达 99.999%（此时，$W(100^\circ\mathrm{C})=R(100^\circ\mathrm{C})/R(0^\circ\mathrm{C})\geqslant 1.3925$）. 铂电阻温度计广泛地用于液氢温度以上温区的测温，但在液氦温度附近灵敏度很低.

（2）铑铁电阻温度计

铑铁（例如 Rh+0.5%Fe 合金）电阻温度计在直到 1 K的温度下仍有较大的电阻温度系数，但其电阻温度关系比铂电阻温度计复杂. 现在的主要问题是各支温度计之间的一致性不够理想.

（3）锗电阻温度计

锗电阻随着温度的降低而近乎指数地增大，可以弥补金属电阻温度计在低温下阻值和灵敏度太低的缺陷. 不同掺杂的锗电阻温度计适用于不同的温度范围. 锗电阻温度计的缺点是电阻温度关系比较复杂.

（4）碳电阻温度计

某些商品无线电实芯碳电阻并不是半导体，但在整个低温范围内却具有负的电阻温度系数，也常用作温度计. 可采用两常数公式

$$\log R=a+b\left(\frac{\log R}{T}\right)^{1/2} \tag{10.2.1}$$

碳电阻 R-T 关系会受冷热循环影响，需要在每次实验中重新标定.

表 10.2.1　饱和蒸气压 P_V 和温度 T(K)的对照表

P_V (mmHg)	^{4}He	平衡H_2	N_2	O_2	P_V (mmHg)	^{4}He	平衡H_2	N_2	O_2
800	4.2771	20.448	77.782	90.682	110	2.6944	15.184	64.016	75.054
780	4.2498	20.361	77.565	90.437	100	2.6409	14.992	63.487	74.449
760	4.2221	20.2734	77.344	90.188	90	2.5835	14.784	62.94	73.792
740	4.1939	20.184	77.118	89.934	80	2.5215	14.558	62.39	73.072
720	4.1651	20.092	76.888	89.674	70	2.4539	14.309	61.77	72.275
700	4.1358	19.999	76.653	89.409	60	2.3793	14.030	61.06	71.378
680	4.1060	19.903	76.413	89.138	50	2.2957	13.73	60.24	70.348
660	4.0755	19.806	76.167	88.860	45	2.2495	13.575		69.768
640	4.0444	19.706	75.915	88.576	40	2.1996	13.40	59.28	69.131
620	4.0127	19.605	75.657	88.285	35	2.1456	13.21		68.425
600	3.9802	19.500	75.393	87.987	30	2.0869	12.99	58.08	67.628
580	3.9470	19.394	75.122	87.680	25	2.0215	12.74		66.713
560	3.9130	19.284	74.844	87.366	20	1.9167	12.46	56.48	65.628
540	3.8781	19.172	74.557	87.042	18	1.9122	12.32		65.129
520	3.8424	19.057	74.263	86.709	16	1.8769	12.175	55.65	64.581
500	3.8057	18.938	73.960	86.366	14	1.8372	12.02		63.972
480	3.7681	18.816	73.647	86.012	12	1.7932	11.83		63.285
460	3.7294	18.690	73.324	85.647	10	1.7434	11.62		62.492
440	3.6895	18.560	72.990	85.268	9	1.7158	11.50		62.044
420	3.6484	18.426	72.613	84.876	8	1.6858	11.36		61.551
400	3.6060	18.287	72.284	84.469	7	1.6527	11.23		61.002
380	3.5621	18.143	71.911	84.046	6	1.6160	11.08		60.382
360	3.5166	17.993	71.521	83.604	5	1.5744	10.88		59.666
340	3.4694	17.837	71.115	83.143	4	1.5257	10.65		58.815
320	3.4202	17.674	70.690	82.660	3.5	1.4979	10.53		58.318
300	3.3590	17.504	70.243	82.153	3.0	1.4668	10.38		57.775
290	3.3124	17.416	70.010	81.889	2.5	1.4312	10.23		57.105
280	3.3153	17.325	69.772	81.618	2.0	1.3898	10.02		56.330
270	3.2875	17.232	69.526	81.339	1.5	1.3393			55.365
260	3.2591	17.136	69.274	81.051	1.0	1.2732			
250	3.2297	17.0373	69.013	80.755	0.9	1.2569			
240	3.1937	16.936	68.744	80.449	0.8	1.2392			
230	3.1687	16.831	68.466	80.133	0.7	1.2194			
220	3.1369	16.723	68.179	79.805	0.6	1.1974			
210	3.1040	16.612	67.881	79.466	0.5	1.1723			
200	3.0701	16.496	67.571	79.113	0.4	1.1426			
190	3.0350	16.375	67.219	78.746	0.3	1.1062			
180	2.9987	16.250	66.913	78.363	0.2	1.0584			
170	2.9608	16.120	66.562	77.963	0.1	0.9843			

说明

①压强的mmHg值是指0°C和980.665cm/s^2时的值.

②0.5～30K的温度均已修正到EPT-76值.

③三相点:平衡H_2(13.8044K, 52.82mmHg),

N_2(63.146K, 93.983mmHg),

O_2(54.361K, 1.125mmHg)。

续表

P_V (mmHg)	^4He	平衡H_2	N_2	O_2	P_V (mmHg)	^4He	平衡H_2	N_2	O_2
160	2.9214	15.984	66.194	77.543	0.08	0.9623			
150	2.8804	15.841	65.807	77.101	0.06	0.9353			
140	2.8375	15.690	65.399	76.636	0.04	0.8994			
130	2.7924	15.532	64.967	76.142	0.02	0.8433			
120	2.7447	15.363	64.507	75.616	0.01	0.7932			

(5) 渗碳玻璃电阻温度计

利用多孔高硅氧玻璃渗碳烧结而成的电阻，可以制成复现性比实芯碳电阻好得多的温度计．它和碳电阻一样，在 300K 以下的整个温度范围内电阻随温度单调变化，且电阻值受磁场的影响小，是常用的实用温度计．

3.． 温差电偶温度计

表 10.2.2 给出了几种低温温差电偶的温差电动势 E 的参考表，供使用时参考．

4． 温度计的安装

在低温下，尤其是在高真空环境中，物体间的热接触往往较差；而且低温下物体的热容量较小，少量的漏热就可能产生显著的温度起伏．所以，必须采取措施使温度计和被测物体之间有良好的热接触，并使靠近温度计的电引线尽可能取得待测物体的温度．同时，必须把温度计的自热限制在许可的范围内．

表 10.2.2　低温温差电偶的温差电动势 E(μV)参考表

T (K)	镍铬-金铁 7	铜-金铁 7	镍铬-康铜	铜-康铜	T (K)	镍铬-金铁 7	铜-金铁 7	镍铬-康铜	铜-康铜
0	0	0	0	0	85	1401.75	929.45	1327.88	852.[illegible]
1	7.85	7.78			90	1496.32	966.50	1470.92	910.56
2	12.27	16.98			95	1588.89	1002.15	1619.70	1032.43
3	28.04	27.38			100	1682.46	1036.50	1774.09	1127.61
4	39.96	38.79	3.69	2.09	105	1776.98	1069.61	1933.95	1226.07
5	52.86	51.01	5.92	3.59	110	1872.43	1101.54	2099.16	1327.76
6	66.59	63.91			115	1968.75	1132.33	2269.50	1132.66
7	81.03	77.35			120	2065.91	1162.03	2445.13	1540.74
8	96.04	91.20			125	2163.87	1190.69	2625.67	1651.96
9	111.52	105.38			130	2262.58	1218.35	2811.09	1766.31
10	127.40	119.78	23.87	15.74	135	2362.02	1245.06	3001.29	1883.78
12	160.03	149.02			140	2462.15	1270.87	3196.17	2004.33
14	193.42	178.43			145	2562.94	1295.82	3395.65	2127.97
15			52.18	34.51	150	2664.39	1319.96	3599.64	2254.67
16	227.23	207.69			155	2766.45	1343.33	3808.05	2384.40
18	261.20	236.58			160	2869.12	1365.97	4020.81	2517.15
20	295.17	264.96	90.07	59.37	165	2972.37	1387.90	4237.84	2652.88

表续

T (K)	镍铬-金铁7	铜-金铁7	镍铬-康铜	铜-康铜	T (K)	镍铬-金铁7	铜-金铁7	镍铬-康铜	铜-康铜
22	329.04	292.73			170	3076.17	1409.14	4459.07	2791.56
24	362.75	319.87			175	3180.51	1429.72	4684.43	2933.16
25			137.15	90.29	180	3285.35	1449.65	4913.83	3077.63
26	396.28	346.35			185	3390.69	1468.96	5147.20	3224.95
28	429.64	372.19			190	3496.49	1487.67	5384.46	3375.09
30	462.84	397.41	193.22	127.25	195	3602.75	1505.82	5625.53	3528.03
32	495.92	422.04			200	3709.45	1523.43	5870.33	3683.73
34	528.90	446.12			205	3816.58	1540.54	6118.80	3842.18
35			258.08	170.12	210	3924.12	1557.19	6370.86	4003.34
36	561.83	469.76			215	4032.05	1573.38	6626.44	4167.20
38	594.73	492.72			220	4140.36	1589.13	6885.47	4333.70
40	627.66	515.31	331.50	218.61	225	4249.03	1604.45	7147.90	4502.81
42	660.63	537.45			230	4358.01	1619.32	7413.67	4674.48
44	693.67	559.17			235	4467.28	1633.75	7682.70	4848.69
45			413.20	272.34	240	4576.81	1647.73	7954.95	5025.40
46	726.41	580.50			245	4686.58	1661.27	8230.35	5204.60
48	760.06	601.43			250	4796.58	1674.42	8508.85	5386.26
50	793.45	622.00	502.88	330.92	255	4906.82	1687.22	8790.40	5570.39
55	877.58	671.83	600.20	393.95	260	5017.33	1699.72	9074.95	5756.94
60	962.74	719.52	704.83	461.11	265	5128.12	1711.95	9362.46	5945.87
65	1048.99	765.17	816.47	532.14	270	5239.19	1723.91	9652.85	6137.08
70	1136.32	808.88	934.82	606.86	273	5305.96	1730.95	9828.42	6252.86
75	1224.73	850.75	1059.65	685.13	275	5350.51	1735.59	9945.98	6330.50
80	1314.22	890.90	1190.73	766.87	280	5461.94	1747.06	10241.52	6526.22

10.2.2 热容*的测量

1. 绝热量热法

(1) 热脉冲方法

这是测量热容的传统方法，其依据是热容的定义：

$$C_x = \lim_{\Delta T \to 0}\left(\frac{\Delta Q}{\Delta T}\right)_x, \tag{10.2.2}$$

其中 ΔQ 是物体温度升高 ΔT 时所吸收的热量，x 表示在升温过程中保持不变的物理量. 通常测量的是定压热容 C_p.

先使待测试样冷却到所要求的最低温度，然后使试样与环境绝热，待温度稳定后提供样品一定的热量 $\Delta Q = P\Delta t$ (热脉冲)，其中 P 是电加热功率，Δt 是加热时间. 测出试样温度的升高 ΔT，即可得到试样在 $T \sim (T+\Delta T)$ 范围内的平均热容 $\bar{C} = \Delta Q/\Delta T$. 使试样升高到不同的温度，重复上述步骤，即可得到试样热容随温度的变化.

* 指热容量.

① 低温恒温器

绝热量热法所采用的一般是高真空绝热恒温器．试样用热导很差的尼龙线悬挂在真空室中．如果试样与器壁之间有较大的温差，则需在二者之间安装温度与样品相近的辐射屏．为了使试样的冷却不致于太慢，可设置热开关或暂时破坏真空．然而，当破坏真空的程序不恰当时，难以重新抽好真空．因此，尽管使用热开关会使量热器结构复杂化，近来仍多采用．例如，对于 1～6K 温度范围内的热容测量，试样周围可以不安装辐射屏，而是采用平板式热开关(图 10.2.1)．对于 4.2～300K 宽温区的热容测量，可以安装跟随试样温度变化的辐射屏，并采用钳式热开关．

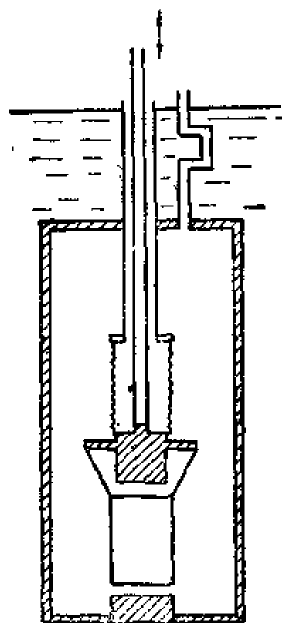


图 10.2.1　平板式热开关示意图

② ΔT 的选择和确定

按照热容的定义式(10.2.2)，$C(T)$ 应是测量得到的 $\bar{C}$ 在 $\Delta T\to 0$ 时的极限．因此，原则上在测量时应当选取尽可能小的 ΔT．但是，由于温度计的灵敏度、复现性和分度精确度的限制，ΔT 也不能选择得太小，否则误差很大．一般要根据具体情况适当选择．例如，可以根据热容随温度变化的缓急程度，在不同温区选择不同的 $\Delta T/T$ 值．在测量相变点附近的比热跃变时，ΔT 应尽可能取得小些．

在实际使用的低温恒温器中，少许的漏热总是难免的．即使未启动电加热器，试样的温度也是有一定的漂移的．在测量过程中这种基线漂移的方向和大小，取决于装置的具体结构及其温度分布等因素．为了消除这种漂移对测量结果的影响，可以把加热前后稳定情况下的温度漂移，

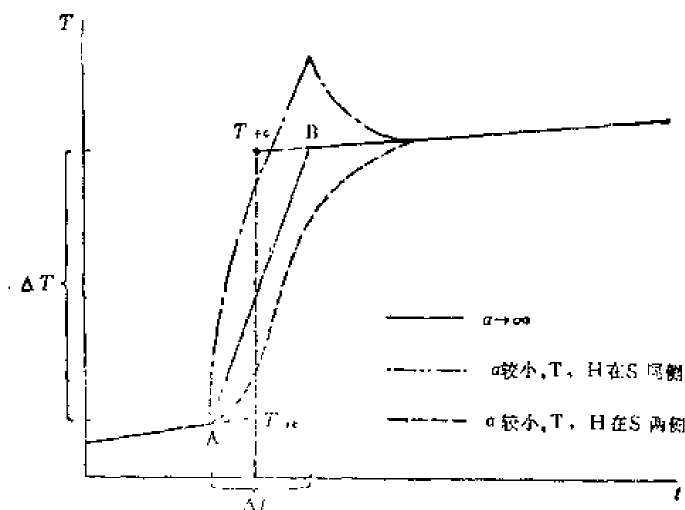


图 10.2.2　热脉冲法测量热容时样品 S 温升曲线．在 A 到 B 的 Δt 时间内启动加热器．加热过程中的温升曲线的形状依赖于样品的热扩散率 a 的大小、样品 S 与加热器 H 和温度计 T 的相对位置以及它们之间热阻的大小等

外推到加热时间的中间，求出修正的起始温度 T_{ic} 和终止温度 T_{fc}，于是 $\Delta T=T_{fc}-T_{ic}$，如图10.2.2所示．这种修正方法的先决条件是，样品系统内部温度的不均匀程度比整体漂移小得多．

为了减小漏热，电加热器的电流引线和电压引线可采用细锰铜线；由于它们电阻较大，电流引线的焦耳热的一半需计入 $\Delta Q=P\Delta t$ 的 P 中．一种简便的办法是电加热器采用三根引线，即一端的电流和电压引线是分开的，而另一端是合二为一的，这样就自动把一根电流引线上的电压也计入了 $P=IV$ 的 V 之中．

③ 附加物热容的扣除

直接由测量值 ΔQ 和 ΔT 相除所得到的 C_t，实际上是试样热容 C 和附加物（试样架，温度计和粘合剂等）热容 C' 之和．因此，必须从 C_t 中扣除 C'，才能得到试样热容 C．确定 C' 的方法通常有以下两种：不安装试样，用实验直接测出 C'；或者，用同样的附加物测量质量分别为 m_1 和 m_2 的两个同种试样（比热容为 c）的热容，得到 C_{t_1} 和 C_{t_2}．在每一温度下都有 $C_{t_1}=m_1c_1+C'$，$C_{t_2}=m_2c+C'$，于是

$$C'=\frac{m_2C_{t_1}-m_1C_{t_2}}{m_2-m_1}, \tag{10.2.3}$$

减小 C'，可减小确定 C 时由 C' 所引进的误差．

（2）连续量热法

把热容定义式中的分子和分母都改写成随时间的变化率，则

$$C=\frac{\mathrm{d}Q/\mathrm{d}t}{\mathrm{d}T/\mathrm{d}t}=\frac{P}{\dot{T}} \tag{10.2.4}$$

即可由加热功率 P 和温升速率 $\dot{T}$ 得到热容值．实际测量中，可以是恒定 $\dot{T}$ 测量 P，也可以是恒定 P 测量 $\dot{T}$．这种方法称为连续量热法，它能连续地得到热容的数据，因而特别适用于物质的相变或比热反常的研究．

严格地说，这种方法要求试样和附加物所组成的系统在升温过程中应随时达到热平衡，保证该系统内部的温度均匀分布．因此，连续量热法较适用于尺寸不大的高热导试样．在有的试样中，可嵌入铜片，以使温度均衡得快些．同时，加热功率必须选择得足够小，以使升温速率满足条件

$$\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}t}\ll\frac{T_{fc}-T_{ic}}{\tau_2}, \tag{10.2.5}$$

其中 T_{ic} 和 T_{fc} 分别表示类似于图10.2.2中加热过程的初温和终温，τ_2 是表征试样系统内热平衡快慢的特征时间，即图10.2.2中 Δt 时间内温度指数变化过程的弛豫时间．

（3）差分量热法

如图10.2.3所示，两个试样 S_1 和 S_2 安装在高真空绝热恒温器的辐射屏R内，S_1 是待测试样，S_2 是热容与之相近的标准试样，它们之间的温差 ΔT_{12} 用差分温差电偶指示．如果在加热过程中控制加热功率 $P_1(t)$ 和 $P_2(t)$，使 ΔT_{12} 恒为零，则两试样的热容之比等于加热量之比．那么

$$\frac{C_1}{C_2}=\frac{\Delta Q_1}{\Delta Q_2}=\frac{\int P_1(t)\mathrm{d}t}{\int P_2(t)\mathrm{d}t}. \tag{10.2.6}$$

于是，由实验可以直接得到试样热容 C_1 与标准试样热容 C_2 的差值 ΔC，

$$\Delta C=C_1-C_2=\frac{\Delta Q_1-\Delta Q_2}{\Delta Q_2}C_2, \tag{10.2.7}$$

即可把变化的部分分离出来进行测量，适用于测量掺少量杂质或改变合金成分时比热容的变化等.

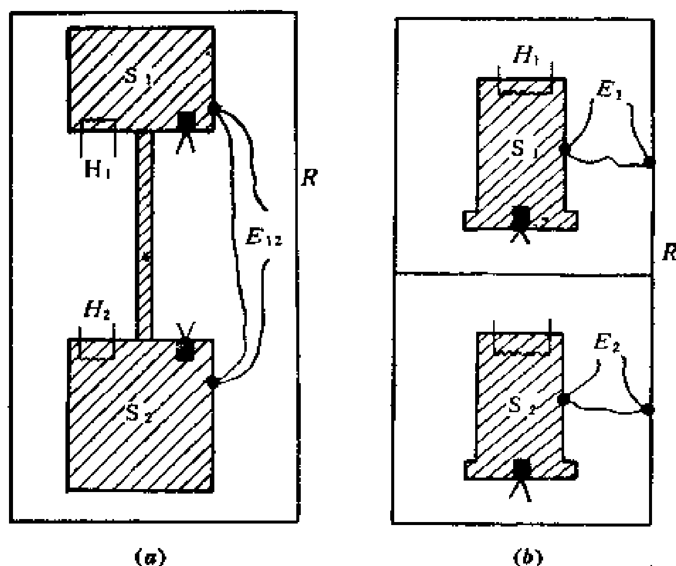


图 10.2.3　差分量热法装置示意图

这种方法的测量精度受到温差 ΔT_{12} 为零的指示准确程度的影响. 图 10.2.3(*a*) 中用一根不锈钢管作为 S_1 和 S_2 之间的弱的热连接，使得在每次加热之前两试样之间都先达到热平衡，作为 $\Delta T_{12}=0$ 指示的标准.

图 10.2.3(*b*) 所示的是连续加热差分量热法. 假定辐射屏 R 的温度以恒定的速率升高，并控制供给 S_1 和 S_2 的加热功率 P_1 和 P_2，使 S_1 和 S_2 的温度跟随屏温变化，则

$$\Delta C=C_1-C_2=\frac{P_1-P_2}{\mathrm{d}T/\mathrm{d}t}. \tag{10.2.8}$$

2. 非绝热量热法

对于小于 0.1 g 的小样品，例如薄膜和小单晶等，由于试样热容很小，漏热所引起的温升速率将远远超过绝热量热法所允许的限度. 而且，绝热量热器中所安装的机械热开关，在打开时必定有摩擦热产生，它将使小试样温度升高. 此外，还有一些实验工作，例如在高压条件下测量热容，这时试样的绝热条件也不可能得到保证. 为此，人们发展了非绝热量热法.

(1) 热弛豫法

如图 10.2.4 所示，设试样和附加物以无限大的热导相连接，它们通过热导为 A_1 的金属丝与热沉铜块或液池(温度 T_0 恒定)相连. 当加热功率为 $P(t)$ 时，该系统的热平衡方程为

$$P(t)=C_t\frac{dT}{dt}+A_t\Delta T,\qquad(10.2.9)$$

其中 $C_t=C+C'$，$\Delta T=T-T_0$.

由恒定加热功率时测得的温差 $\Delta T(0)$ 可得到

$$A_t=\frac{P_0}{\Delta T(0)}.\qquad(10.2.10)$$

如果在稳定之后突然停止加热，即 $P(0)=0$，则由式(10.2.9)可以得到

$$\Delta T=\Delta T(0)\mathrm{e}^{-t/\tau_{10}},\qquad(10.2.11)$$

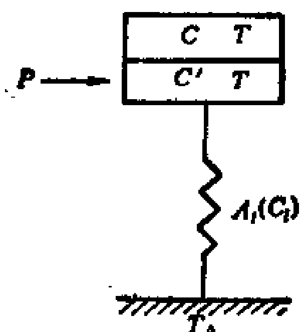


图 10.2.4 热流模型

$$\tau_{10}=\frac{C_t}{A_t}=-\left[\frac{\mathrm{d}(\ln\Delta T)}{\mathrm{d}t}\right]^{-1},\qquad(10.2.12)$$

即温差 ΔT 将以 τ_{10} 为时间常数指数地衰减. 于是，由 ΔT-t 指数衰减曲线所确定的 τ_{10}，可以得到样品系统的热容

$$C_t=A_t\tau_{10}=\frac{P_0}{\Delta T(0)}\tau_{10}.\qquad(10.2.13)$$

（2）交流量热法

如果采用交流加热，即 $P(t)=P_{ac}\cos\omega t$，则式(10.2.9)的解为 $T(t)=T_{ac}\cos(\omega t+\varphi)$，其振幅

$$T_{ac}=\frac{P_{dc}}{\omega C_t\left(1+\frac{1}{\omega^2\tau_{10}^2}\right)^{1/2}},\qquad(10.2.14)$$

于是，用实验测出 T_{ac} 并确定 τ_{10}，即可得到 C_t.

10.2.3 热导*的测量

通常采用稳态纵向热流法测量热导，图 10.2.5 是装置示意图. 杆状试样 S 的一端固定在温度 T_0 可调的冷源上，另一端安装有电加热器 H_1，它们处在高真空室中的辐射屏 R 内. 在试样温度稳定之后，启动加热器 H_1，则加热功率 P_1 将在试样上建立起稳定的热流 Φ_1. 当温差不大时，辐射漏热可以忽略，高真空绝热使得 H_1 和 S到周围环境的漏热也可以忽略，稳定后沿试样的热流将处处相等，即 $\Phi_1=P_1$. 于是，样品每一横截面上具有同样的温度. 这时，试样的热导率

$$\lambda=\frac{l}{A}\frac{\Phi_1}{\Delta T}=\frac{l}{A}\frac{P_1}{\Delta T},\qquad(10.2.15)$$

其中 ΔT 是相隔 l 的两截面（面积为 A）之间的

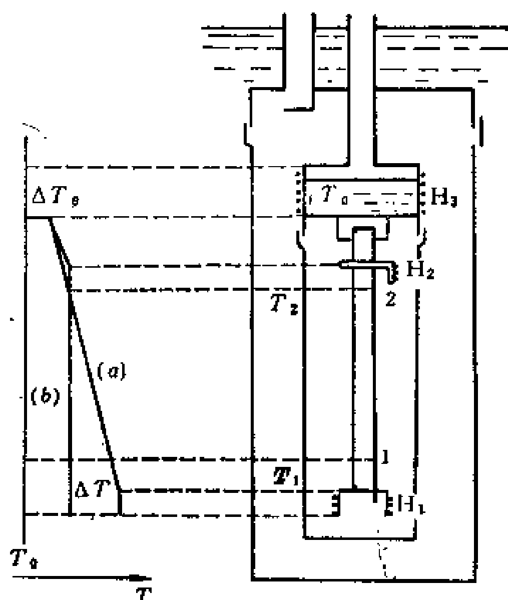


图 10.2.5 热导测量用恒温器及样品的纵向温度分布. (a)是没有 H_1 时的情况.

* 热指导率

温差.

上述稳定热流情况下试样的纵向温度分布如图 10.2.5(a)所示. ΔT_0 是固体和低温液体之间的界面热阻所造成的温差. 可以用电阻温度计测量 T_2,用温差电偶测量 $\Delta T=T_1-T_2$. 然而,作为温度函数的热导率 λ 应该是 $\Delta T\to 0$ 时的极限,因此 ΔT 应尽可能取得小些. 在几十开以下,温差电偶温度计的灵敏度很低,最好是选用灵敏度高的半导体电阻温度计来测量 ΔT. 这时应当注意,测量 ΔT 的误差将是独立标定的两支半导体电阻温度计误差的累加.

为了减小这种误差,可以增设加热器 H_2. 先用两支半导体电阻温度计测量图 10.2.5(a)中的 T_1 和 T_2,然后关闭加热器 H_1,启动辅助加热器 H_2,控制其加热功率使得测量 T_2 的温度计的示值不变,稳定后的温度分布如图 10.2.5(b) 曲线所示.于是,只需从测量 T_1 的一支半导体电阻温度计示值的变化,即可读出(10.2.15)式所要求的 ΔT.

应当注意的是,在上述稳态测量中,必须等到热流的确稳定了之后(即温度分布稳定之后),才能进行测量. 否则,ΔT 的测量值将因偏离稳态值而引进很大的误差. 此外,还要注意温度计和试样之间的热接触. 可以设计专用的铜卡子夹在样品上,温度计以及一定长度的引线都固定在铜卡子上.

10.2.4 电阻和磁化率的测量

在低温实验中,由样品到室温测量仪器之间的电引线往往又细又长,为了减小漏热有时还采用锰铜引线,因此引线电阻常比样品电阻还大. 为了消除引线电阻对测量的影响,通常采用四引线法,使电流引线和电压引线分别连接到试样上. 这时,电压引线上所流过的电流可以小到忽略不计,从而可以消除电压引线上的电压对测量的影响.

引线和样品的连接,可以采用焊接方法,也可以用低温导电胶粘接. 如果试样形状很不规则,还可以采用电阻的间接测量方法.

测量低温下样品的交流磁化率时,重要的是设法改变和测量处在线圈中间的试样的温度. 一种办法是在带有加热器的样品管中充少量氦气,样品管和浸在液氦中的测量线圈管之间用真空隔开. 另一种办法是利用成百股绞在一起的漆包线,把样品连接到液池里或变温部件上.

在用提拉法测量试样的磁化强度时,是把样品从测量线圈中提拉到与之反向串接的另一同样的线圈中,测量这一操作对线圈的感应信号. 测量线圈对和试样都处在恒定外磁场中. 在液氦温度下,铜的电阻很小,可以用细漆包线绕制几万到几十万匝的测量线圈,从而使测量灵敏度大大提高. 还可以采用带有超导开关的超导磁体,使其工作在持久电流状态,从而获得极其稳定的磁场,以解决测量中的零点漂移问题.

§ 10.3 超导材料性能的测量

高临界温度超导体和强磁场超导材料的研究,是固体物理研究的重要领域之一. 超导材料性能的测量,是研究的基本手段.

10.3.1 基本原理

实用超导材料是非理想的第二类超导体，它具有较复杂的磁化曲线. 当 $H_0 < H_{c_1}$(下临界场)时，磁化强度 $\boldsymbol{M} = -\boldsymbol{H}_0$，$B = 0$，具有完全抗磁性；当 $H_{c_1} < H_0 < H_{c_2}$(上临界场)时，H_0 增加时 M 反而减小，说明磁场已部分穿透进样品内部(混合态)；当 $H_0 > H_{c_2}$ 时，试样磁性与正常金属完全相同.

第二类超导体具有负的界面能，即超导和正常相间界面的存在对降低体系的自由能是有利的. 因此，在混合态超导体内出现了正常细丝，其磁通由周围的涡旋状超导电流维持，通常称为磁通线.

在非理想的第二类超导体中，位错群和沉淀相等对磁通线具有钉扎作用. 这种阻止磁通线运动的约束作用，可以在超导体内维持磁通线的不均匀分布，从而维持相当大的宏观体电流. 只有当体电流超过一定的临界值 I_c 时，电磁力超过了钉扎力，磁通线才会发生流动而出现损耗.

临界温度 T_c、上临界场 B_{c_2} 和临界电流密度 J_c 是表征超导材料性能的三个基本参量，它们把材料的超导态所存在的范围限定在图 10.3.1 所示的曲面以内. 所以，它们是决定超导技术实际应用的可能性及发展前景的最重要的物理量.

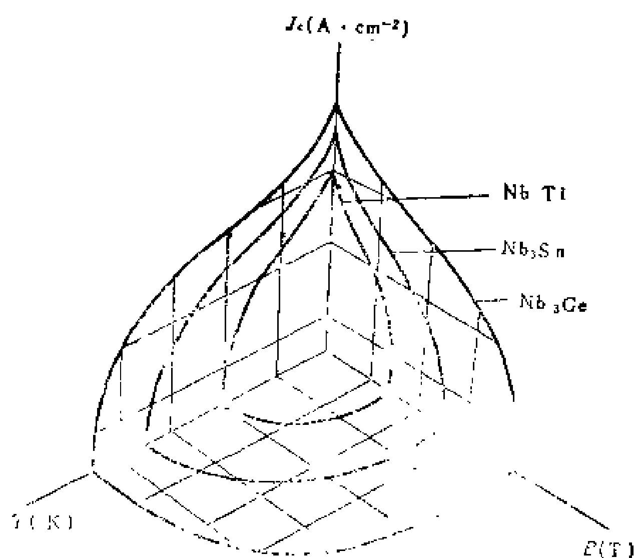


图 10.3.1 强磁场超导材料的临界参量

10.3.2 实验装置和实验方法

1. 临界温度 T_c 的测量

零电阻现象和迈斯纳效应表明，超导体在发生正常-超导转变时电磁性质有明显的变化，由此可以测定临界温度 T_c. 实验表明，电阻、磁化率和比热等物理量的这种变化是在一定的温度间隔中发生的. 因此，为了确定起见，通常把 T_c 定义为待测试样的电阻或磁化率等物理量的量值改变一半时相应的温度，把半宽度 $\Delta T_{1/2}$ 定义为这些量改变 1/4 到 3/4 时相应的温度间隔，如

图 10.3.2 所示. 实用中还常常把这些量改变 10% 到 90% 时相应的温度间隔定义为转变宽度 ΔT.

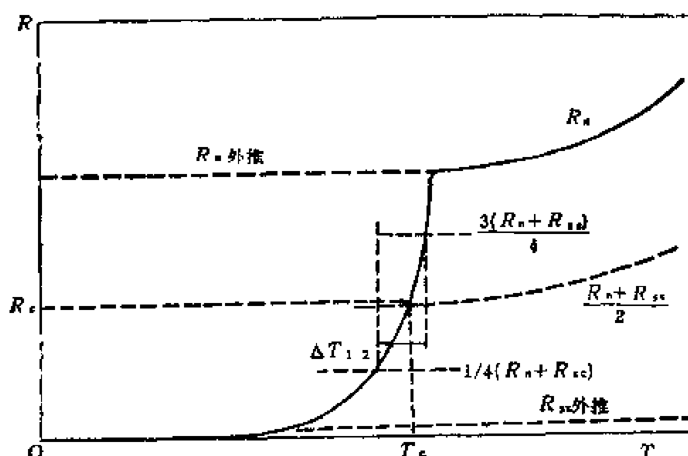


图 10.3.2 由电阻变化确定 T_c 和 $\Delta T_{1/2}$ 的示意图

用通常的四引线法测量试样电阻 R，由 R-T 曲线确定 T_c，这就是电阻法. 测量实用超导材料时要事先把它外面的铜层腐蚀掉(二端铜层保留).

电阻法比较简便，用得较多. 但是，它要求试样能接上电引线并有一定的形状(线或带等)，而且当试样内存在临界温度不同的相时，电阻法只能测出其中能形成超导通路的临界温度最高的相的 T_c.

用电感法测 T_c 可以弥补电阻法的不足. 当超导试样上绕有线圈时，T_c温度附近试样磁导率在 0 和 1 之间的变化会造成线圈自感 L 或两线圈间互感 M 的变化，由此可测定 T_c，这就是电感法. 按照测量方法的不同，电感法又分为自感电桥法、互感电桥法、谐振电桥法和频率法等. 例如在频率法中，自感为 L 的试样线圈和电容 C 并联构成谐振回路，再接到场效应管电路中构成小电流振荡器，振荡频率 ν 满足 $4\pi^2\nu^2LC=1$，于是

$$\frac{\Delta\nu}{\nu}=-\frac{1}{2}\frac{\Delta L}{L}. \tag{10.3.1}$$

当 $\Delta L \ll L$ 时，电感的变化 ΔL 引起了与它成比例的频率变化 $\Delta\nu$，由 ν-T 曲线上频率改变一半处所相应的温度即可定出 T_c. 频率的变化可以用数字频率计测量，也可以用数/模转换器将频率的数字输出转换成连续变化的电压输出，然后直接用记录仪记录.

测量电感时，线圈中所通过的电流会产生附加磁场，它将使实验所测定的 T_c 值偏低，ΔT 变宽. 通常限制电流的附加场在 1 高斯以内.

当样品不均匀时，ΔT 较宽，当试样中存在 T_c 不同的相时，转变曲线上会出现阶梯. 因此，用电感法测 T_c 有助于对样品的多相性及各相的相对含量进行分析. 提高测量频率 ν 可以提高测量微小含量相的灵敏度，但是趋肤效应使频率有一定的上限 ν_{max}，例如对于除去了铜层的 Nb_3Sn 带，$\nu_{max}\approx 10^4$Hz; 对于未除去铜层，但沿带长方向剪开的 Nb_3Sn 带，$\nu_{max}\approx 10^2$Hz.

此外，还可以利用正常-超导转变时比热容的变化来测定 T_c，即所谓比热法. 这种方法所测

得的 T_c 是超导体中各相以质量为权重的平均.

2. 临界电流 I_c 的测量

当超导体所输运的电流超过 I_c 时，非理想第二类超导体内的洛伦兹力将克服钉扎力而使磁通线流动起来，从而在试样上出现电压，或者说试样变成为有阻的. 由于实际上这种变化相当平缓，通常用一些实验的判据来确定 I_c 值，如图 10.3.3 所示. 对于具体的测量结果，一般都需注明所使用的是哪种判据. 一般失超曲线不是非常陡峭的，$I_c(q)$ 较难确定. 最方便的是用电压判据确定 I_c (u)，它相应于在 10 厘米长的样品上出现 1 微伏电压时所输运的电流.

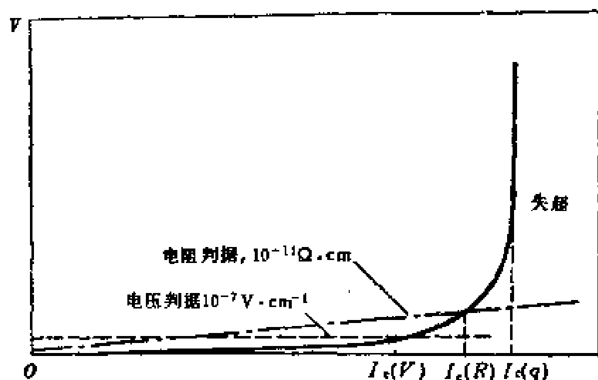


图 10.3.3 确定第二类超导体临界电流 I_c 的三种方式

临界电流 I_c 的大小不仅与磁场和温度有关，还受到各种因素的影响，例如试样上施加磁场和电流的次序，样品在磁场中的取向等. 此外，由 I_c 计算电流密度 J_c 时也有两种方式，通常把 I_c 除以试样的导体总截面积所得到的值称为临界电流密度 J_c，而把 I_c 除以试样的超导体截面积所得到的值称为超导材料临界电流密度 J_{sc}.

通常是在一定的背景磁场下逐渐增加通过试样的电流，监测试样的端电压以确定 I_c. 改变背景场，可测得 I_c-B 曲线. 由于在螺线管超导磁体中超导线所传输的电流大多与磁场方向垂直，一般测量时也选择这种取向. 图 10.3.4 给出了可同时测量几根短样品 I_c 的装置示意图，背景场由超导线绕制的亥姆霍兹线圈产生，一次可以测量多个试样. 试样及引线必须固定牢靠，以免在很强的电磁力作用下试样移动而提前失超或损坏.

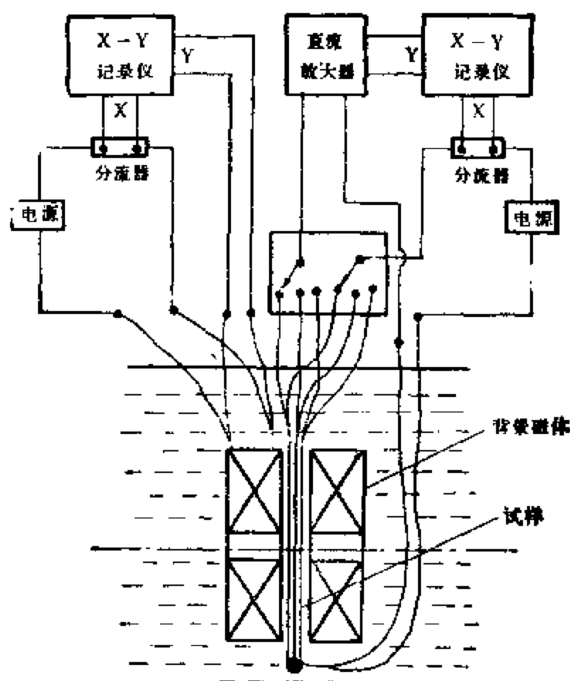


图 10.3.4 测量短样品 I_c-B 关系的装置示意图

为了得到试样的真实性能，供电电源的纹波比要小(即交流成分要小)，稳定性要好，电流调节要有较好的线性，当然电源还要有足够的电流容量．为保护试样不致烧坏，应安装自动切断电流的装置．

测量短样 I_c 时，有时要通过数百安培的电流，因此电流引线必须固定好，以承受这样大的电流．然而，由于通电时间很短，因此从室温到试样的电流引线可不必太粗．参照超导磁体电流引线的做法，电流引线和试样之间的连接可以采用软焊或用铜块、铌块压接，有时还可在试样上并联黄铜分流器来保护试样．

3. 上临界磁场 B_{c_2} 的测量

通常把待测的细长试样放在外磁场中，逐渐增大磁场，Br 是试样上出现电阻时的外磁场值．显然，Br 与试样中通过的电流大小有关．实验表明，当通过试样的电流密度 J 小于 $10^3\mathrm{A/cm^2}$ 时，Br 基本上与 J 无关，因此可以把 $J=10^3\mathrm{A/cm^2}$ 时的失超场定义为 B_{c_2}(如图 10.3.5 所示)．

B_{c_2} 还可以根据高场的"标度律"外推得到．Kramer 从动力学钉扎力的基本公式出发，给出了高场体钉扎力公式：

$$F_s=c_s\frac{B_{c_2}^{5/2}}{\kappa^2}b^{1/2}(1-b)^2, \qquad (10.3.2)$$

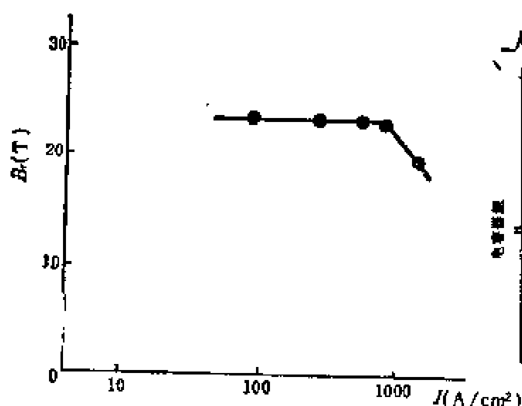


图 10.3.5 Nb_3Sn 试样的失超场 B_r 与电流密度 J 的关系

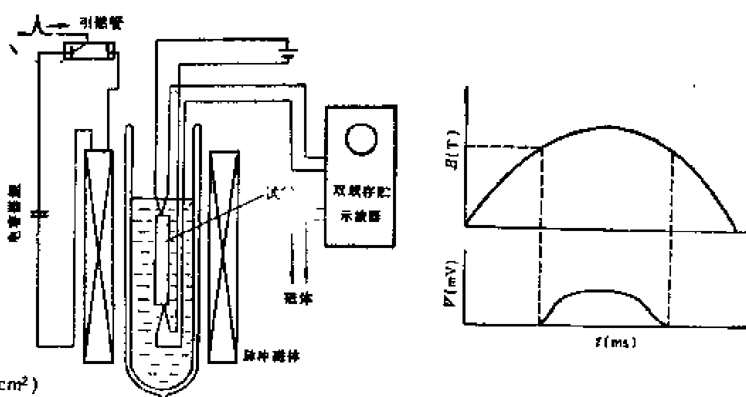


图 10.3.6 用脉冲磁体测量 B_{c_2} 的电原理图

式中 $b=B/B_{c_2}$，$c_s\cong 0.14\sim 0.56$ 是一个和线钉扎中心间距有关的值，κ 是朗道-京茨堡参量．由此得到

$$J_c^{1/2}B^{1/4}=G(B-B_{c_2}), \qquad (10.3.3)$$

它表明在高场区 $J_c^{1/2}B^{1/4}$ 与 B 之间满足直线关系，因此由测定的 J_c 和 B 作图，与横轴的交点可定为 B_{c_2}．

B_{c_2} 的测量最好在稳态磁场中进行，然而实用的强磁场超导材料的 B_{c_2} 都很高，要得到这样高的稳态磁场是很困难的，因此一般都采用脉冲磁场．产生脉冲磁场的磁体是空心多层螺线管线圈，脉冲电容器组通过单向开关向磁体线圈瞬时放电，得到近似正弦形的脉冲，如图 10.3.7 所示．电流 i 可表示为

$$i=\frac{V_0}{L\omega_d}e^{-\frac{R}{2L}t}\sin\omega_d t, \tag{10.3.4}$$

其中$\omega_d=\sqrt{\omega^2-\left(\frac{R}{2L}\right)^2}$. 减小$R$将会使通过线圈的峰值电流按指数增长，因此常把线圈浸在液氮中以减小R值，并使导线强度增加.

脉冲场的上升时间一般选为几毫秒到几十毫秒，这时所测得的B_{c_2}值已很接近稳态磁场下测得的值. 倘若上升时间过短，例如0.01毫秒，则所测得的B_{c_2}值可能只有稳态值的四分之一.

Hake给出了一个$B_{c_2}(0)$与$\left[\frac{dB_{c_2}(T)}{dT}\right]_{T\sim T_c}$之间的关系式

$$B_{c_2}(0)\approx-0.693T_c\left[\frac{dB_{c_2}(T)}{dT}\right]_{T\sim T_c}, \tag{10.3.5}$$

利用它可以从较高温度下的低场测量数据$\left[\frac{dB_{c_2}(T)}{dT}\right]_{T\sim T_c}$外推得到$B_{c_2}(0)$的估计值.

§10.4 超导磁体

中小型超导磁体已广泛应用于固体物理实验室中，了解其特点对正确使用超导磁体是十分必要的.

10.4.1 基本原理

与常规磁体相比，超导磁体有很多优点. 首先，超导磁体稳定运行时本身没有焦耳热的损耗，对于需要在较大空间中获得直流强磁场的磁体，这一优点尤其突出，可以大量节省能源. 其次，超导材料可以有很高的电流密度，因此超导磁体体积小，重量轻，而且可以较容易地满足高均匀度或高磁场梯度等方面的特殊要求. 如果并接上超导开关，使超导磁体工作在持久电流状态，则可得到极其稳定的磁场. 最后，小型超导磁体的制作和使用都很方便.

直流超导磁体目前使用的最高磁场在17.5T以下，因此更高的磁场需要用大型常规磁体或混合磁体产生. 此外，超导磁体具有不稳定性，绕制和使用时都需要采取一定的稳定化措施，这是超导磁体不同于常规磁体的一个重要特点.

超导磁体的不稳定性是各种原始扰动引起的恶性循环导致大量发热的结果. 由于B_{c1}很低，通常使用时的非理想第二类超导体处在混合态，这时的传输电流是靠磁通线在超导体内的不均匀分布来维持的. 励磁过程中，随着电流上增加磁通线的分布必须随之改变. 磁通线的流动造成磁感应强度分布的变化，在超导体内将感生出电场，磁通线芯部的正常电子就会在电场的作用下运动，引起能量的损耗. 如果所产生的热量来不及散去，超导体的温度就会升高使钉扎力减小，这又会促使磁通线进一步运动，从而导致进一步的能量损耗，……. 这种恶性循环过程如果任其发展，就会发生磁通线的剧烈运动，形成所谓自发的磁通跳跃. 由此引起的温度升高，有时甚至会使超导磁体失超.

在一定温度下，当磁场和电流的分布使超导体内作用在磁通线上的电磁力处处都和钉扎力平衡时，称为临界态. 即使在这时，热激活也会使磁通线缓慢地运动(磁通蠕动). 此外，还存在超导线在磁场中的机械运动、匝间漏电和来自高温区的传导漏热等各种原始扰动，它们也会诱发类似的恶性循环过程.

为了使超导磁体有良好的稳定性，必须采取措施避免各种原始扰动或打破恶性循环. 例如，可以在超导材料表面上覆铜，或把材料镶嵌在铜基体中做成多股细丝复合材料. 超导磁体的匝间和层间固定及整体的加固措施对磁体的稳定运行是十分重要的. 在冷却方式上，可以采用超流氦(HeII)冷却超导磁体. HeII 可以用减压降温来得到，但是这种办法对系统的密封性和磁体结构有较高的要求. 另一种办法是使热交换器盘管中的液氦减压降温，用它冷却浸泡超导磁体的液氦，从而得到一个大气压下的温度低于 1.8K 的 HeII.

10.4.2 实验装置和实验方法

1. 超导磁体的供电电源

直流超导磁体的供电电源是低压大电流的稳压或稳流电源. 为保证超导磁体稳定地工作，一般要求电源的纹波比要小(例如小于 10^{-3})，可以缓慢而均匀地调节，尤其是不应有明显的抖动. 在稳流电源中，可采用直流电机控制电流的增减速度，由超导磁体两端的电压来监视. 对于稳压电源，励磁速度取决于电源电压和超导磁体电感的大小，电源应能稳定在足够低的电压上.

如果希望得到稳定的磁场，电源必须具有相应的稳定度. 此外，有的专用电源还附加了保护磁体的自动切断装置.

2. 超导磁体的保护

超导磁体在励磁或运行过程中，有可能失超. 这时，超导磁体的某一部分将先转变到正常态，磁体所贮存的能量以焦耳热的形式在这段正常绕组上释放出来，邻近绕组将被加热使正常区不断扩展，最终导致磁体系统失超.

正常区扩展的速度 v_n 和磁体的电感 L 决定电流衰减时间：

$$\phi \approx \left(\frac{2L}{g v_n}\right)^{1/2} \tag{10.4.1}$$

其中 g 为每单位长度上的电阻. 如果电流衰减很慢，即 ϕ 很大，则将造成磁体内部过热.

为了保护超导磁体，可以将整个电感 L 分成几段，每一段分别并联一电阻 r. 当磁体绕组的某一部分转变到正常态时，电流开始减小并逐渐分流到到并联小电阻 r 上. 在这个过渡过程中，由于感应耦合，相邻段的电流将增加，致使该段绕组也转变到正常态. 这样，转变将迅速传播到其它各段，等效于传播速度 v_n 增加几倍. 这种磁体保护方法简单有效，但磁能大部分消耗在杜瓦容器内，造成液氦的大量气化.

为使磁能释放到杜瓦容器外，可在磁体两端并联电阻 R_s($\gg g v_n t$；放在杜瓦容器外)，这时，

$$\phi \approx \left[\frac{R_s}{L} + \left(\frac{g v_n}{2L}\right)^{1/2}\right]^{-1}. \tag{10.4.2}$$

这种保护方法要求复杂可靠的失超检测和电源快速切断装置.

3. 超导磁体的电流引线

超导磁体通常用室温电源通过延伸到液氦的电流引线供电,因而存在着沿引线的固体传热;同时,即使是中小型超导磁体,往往也需要几十到上百安培的励磁电流,因此沿电流引线的焦耳热也是相当可观的.增大引线的截面积可以减小焦耳热,却使固体传热增大了,所以必须寻求使进入液氦的总热流最小的最佳尺寸.但是,各种材料的热导率λ和电阻率ρ都是不同的,都是温度的函数,而且沿引线的温度分布还依赖于引线表面与冷氦气之间的热交换,因此想纯粹通过计算得到电流引线的最佳设计是不切实际的.通常是根据具体情况采用一些简化的近似或模型来进行计算,然后用实验验证.

引线浸在液氦中的部分的发热会直接蒸发液氦,大大增加液氦的损耗,应尽量避免.引线下部大约从杜瓦瓶中液氦的高液面开始,可使用软焊有超导线的厚铜片(如 2 mm×10mm),铜片的作用是使液面以上的超导线冷却,并保持在超导态,铜片还可以在超导线处于正常态时提供电流通路.实际应用中,有时直接用悬吊磁体的德银管作为电流引线,一般也都在其中下部并焊Nb_3Sn 等超导材料.

磁体和引线的连接必须电阻小、热容大和散热好,以尽量减小接触处发热所引起的温升.可以把待连接的两根线并在一起用低熔点焊料焊接,焊接部分应长一些,焊料多堆一些,并固定在磁场较低的部位.

4. 工作在持久电流状态的超导磁体

超导磁体两端并接一超导开关,可以使磁体工作在持久电流状态,得到极其稳定的磁场.而且,还可以在正常运行时断开供电电路,以减少液氦的损耗.

(1) 超导开关:超导开关通常是指可用加热或加磁场来控制其超导-正常转变的适当长度的超导线.

一般选用简便的热控电阻式超导开关,其典型结构如图 10.4.1 所示.把大约一米长的超导线用硝酸腐蚀掉中间大约 50 厘米长的铜层,涂上绝缘漆或胶,无感地双绕在电木架上,外面再双绕上漆包或纱包锰铜加热丝,整体用环氧树脂粘牢,就制成了超导开关.有人选用聚四氟乙烯做骨架,并在绕线轴上开 12 个小孔,先绕一层 ϕ0.1mm 漆包锰铜线,垫一层 12μm 厚的电容器纸,再绕上以电阻率较高的铜镍合金为基底的复合 Nb-Ti 超导线(表面有高强度聚酯漆),最后在外面包一层电容器纸.

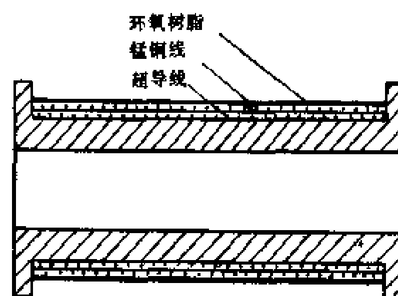


图 10.4.1. 热控电阻式超导开关的典型结构

超导开关与磁体的超导线之间的连接应尽可能是无阻的超导连接.对于 Nb-Ti 单股线,当待连接的超导线的直径相同时,用冷压焊可以做到超导连接,得到极其稳定的磁场.然而,现在的实用超导磁体很多已采用多股细丝的复合超导线,它们的超导焊接要困难得多.实际上,一般只要接头电阻小于一定值就可以满足某些实验的要求,例如采用电阻钎焊(助焊剂成分为 $ZnCl_2$

383 克, NH_4Cl 38 克, H_2O 100 毫升). 用普通锡焊料搭接 8 厘米，接头电阻约为 $3\times10^{-9}\Omega$, 用这种焊接已经使磁场稳定度达到 10^{-8}/小时以上.

制作超导开关时，如果腐蚀掉了铜层，则其临界电流值将显著减小；如果留下铜层，则超导开关处在正常态时的电阻 R_n 太小，不利于励磁和磁体保护. 因此，可采用电阻率较高的铜镍合金为基体的复合线，它既能保证 R_n 较高，又使其临界电流值在制成开关后仍维持在接近短样品水平. 绕制时应当注意的是，应使超导线散热较好.

为了使超导开关在必要时迅速从正常态转变到超导态，连接在超导开关上的磁体供电电源的纹波比要小，否则电源的交流成分会使超导材料发热，以致超导开关难以恢复到超导态. 倘若电源的纹波较大，可以在超导开关上并联一短路用机械开关，使其关闭超导开关片刻即可恢复超导态. 当然，根本的办法还是减小电源的纹波比.

(2) 励磁过程

并联有超导开关的超导磁体的励磁电路如图 10.4.2 所示. 合上闸 K_2，锰铜加热器通电，超导开关处在正常态，电阻为 R_n；打开 K_2，超导开关恢复超导态，电阻为零. 数字电压表或直流微伏计用来监视磁体两端的电压 u_{AB}，当 K_2 合上时 $u_{AB}=i_2R_n$；打开 K_2 时，$u_{AB}=0$. 显然，为了使超导磁体(自感为 L)励磁，必须使超导开关处在正常态，否则 $u_{AB}=L\mathrm{d}i_1/\mathrm{d}t=0$ 将使磁体电流 i_1 恒等于初始值零.

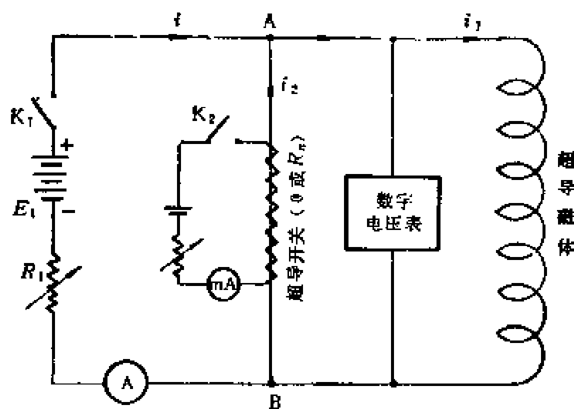


图 10.4.2. 并联有超导开关的超导磁体的励磁电路

励磁过程是：先合上闸 K_1, $i_2=I_0=E_1/R_1$, $u_{AB}=0$, $i_1=0$；然后合上闸 K_2，超导开关转变到正常态，磁体两端出现电压 $u_{AB}|_{t=0}=I_0'R_n$, $I_0'=E_1/(R_1+R_n)$，电流的变化遵从微分方程组：

$$\left.\begin{aligned} &L\frac{\mathrm{d}i_1}{\mathrm{d}t}=i_2R_n\\ &L\frac{\mathrm{d}i_1}{\mathrm{d}t}+iR_1=E_1\\ &i_1+i_2=i \end{aligned}\right\}\tag{10.4.3}$$

假定 L、R_n 和 R_1 都是常数，则可以解得：

$$i_1=\frac{E_1}{R_1}\left(1-\mathrm{e}^{-\frac{t}{\tau}}\right)\tag{10.4.4}$$

$$i_2=\frac{E_1}{R_1-R_n}\mathrm{e}^{-\frac{t}{\tau}}\tag{10.4.5}$$

其中

$$\tau=L\Big/\left(\frac{R_1R_n}{R_1+R_n}\right).\tag{10.4.6}$$

于是 i_1 随时间增大，i_2 和 $u_{AB}=i_2R_n$ 都随时间减小；最后 i_2 和 u_{AB} 趋于零，磁体电流 $i_1=I_0=E_1/R_1$，励磁完成. 由式(10.4.6)可见，R_n 不能太小，否则 τ 将很大以致励磁过程过于缓慢. 实际

操作时不必等待太长时间，只要监视磁体端电压 $u_{AB}=i_2R_n$，估计 i_2 已经比 i_1 小得多时就可以打开 K_2，这时的安培计读数 $i\approx i_1$，例如 $i_2<i_1/1000$ 时这样确定的 i_1 的误差是千分之一.

实际上，式(10.4.3)中的 R_1 不是常数．开始时总是让 R_1 大些，使得合上闸 K_1 时突然进入超导开关的电流 E_1/R_1 不致过大；在合上闸 K_2 之后，逐渐减小 R_1，使励磁过程结束时磁体电流 $i_1\approx E_1/R_1$ 能达到所要求的值．此外，用稳流电源供电时的具体过程也将不同．尽管如此，上述基本特征依然普遍适用.

为了使超导磁体工作在持久电流状态，还必须在磁体电流达到预定值后断开闸 K_2 使超导开关恢复超导态，然后逐渐加大 R_1 使供电电流减小，最后打开 K_1．这时 $i_2=-i_1$，$i=0$．于是，电流完全闭合在超导回路中，形成了稳定度极高的持久电流，没有焦耳热损耗．应该注意到，当 R_1 增大时，安培计所指示的电流 i 减小了，但超导开关中所通过的电流却增大了，因此操作时 R_1 的增大应越来越慢．尤其是用腐蚀了铜层的超导线制成的开关，稍不注意就可能在增大 R_1 的过程中失超

§10.5 约瑟夫森效应及其应用

1962 年约瑟夫森从理论上预言并为尔后实验所证实的效应，是近年来发展起来的超导电子学的基础．利用约瑟夫森效应以及超导体中的磁通量子化现象，可以制成超导量子干涉器件(SQUID)．SQUID 是迄今所发现的最灵敏的磁敏感元件，例如，测量磁通的灵敏度可达到 $10^{-20}\mathrm{Wb\cdot Hz^{-1/2}}$，磁强计和磁场梯度计的灵敏度可达到 $10^{-11}\mathrm{G\cdot Hz^{-1/2}}$ 和 $10^{-12}\mathrm{G\cdot cm^{-1}Hz^{-1/2}}$，测量磁化率的灵敏度可达到 $10^{-12}\mathrm{emu\cdot cm^{-3}}$，测量电压的灵敏度可达到 $10^{-15}\mathrm{V\cdot Hz^{-1/2}}$．此外，约瑟夫森结还可用来监视电压基准，可用作毫米和亚毫米波检测器以及计算机元件等.

10.5.1 基本原理

1．约瑟夫森效应

当两块正常金属被薄绝缘层隔开时，电子波能够穿过绝缘层势垒，通常称此为隧道效应．1960 年，Giaever 等人用超导体代替普通金属也观察到了隧道效应，在电压 $V=2\Delta(T)/e$（$\Delta(T)$ 是超导体的能隙）附近隧道电流 I 迅速增大，通常称此为正常电子或单粒子隧道效应.

1962 年，约瑟夫森从理论上预言，荷载超流电流的电子对也能借助隧道效应穿过绝缘层势垒，并预言了可能出现的各种现象．第二年，Anderson 等人用实验证实了电流能够无阻地通过 10Å 左右的绝缘层．随后的大量实验证实了约瑟夫森的所有预言，我们把它们统称为约瑟夫森效应.

（1）直流约瑟夫森效应

超导体中电子对所构成的整体的运动，可以用所谓宏观波函数 Ψ 来描述：

$$\Psi(\boldsymbol{r})=n_s^{1/2}\exp[\mathrm{i}\phi(\boldsymbol{r})], \tag{10.5.1}$$

其中 n_s 是电子对的密度，$\phi(\boldsymbol{r})$ 是空间 $\boldsymbol{r}$ 处相干长度 ξ 范围内所有电子对共同的位相，

$$\phi(\boldsymbol{r}) \quad \boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{r}/\hbar, \tag{10.5.2}$$

$$p=2mv_s-2eA=-\frac{m}{n_s e}j_s-2eA \tag{10.5.3}$$

其中 p 为广义动量，A 为磁场矢势，m 和 $-e$ 分别为电子的质量和电荷，v_s 是电子对的质心速度，$j_s=-n_s 2ev_s$ 是超流电流密度.

没有电磁场存在时，整块超导体中 Ψ 的位相 ϕ 为常数. 当两块超导体用很厚的绝缘层隔开时，两块超导体中的状态各自独立，表现为两位相 ϕ_1 和 ϕ_2 互不相关. 然而，当绝缘层很薄时，两侧超导体中的宏观波函数 Ψ_1 和 Ψ_2 将渗入绝缘层而相互连接起来，ϕ_1 和 ϕ_2 之间是相关的. 换言之，宏观波函数扩展到了绝缘层之中，按照 $j_s=(i\hbar e/2m)(\Psi^*\nabla\Psi-\Psi\nabla\Psi^*)$ 就表现为电子对的定向流动，即出现了无阻的超流电流. 可以证明，

$$j_s=j_c\sin\Delta\phi, \tag{10.5.4}$$

式中 j_s 是超流电流密度，j_c 是约瑟夫森隧道结所能通过的最大超流电流密度，称为临界电流密度. $\Delta\phi$ 是绝缘层两侧超导体中宏观波函数 Ψ_1 和 Ψ_2 的位相差.

超导结能通过直流超流电流的现象，称为直流约瑟夫森效应. 图 10.5.1 和图 10.5.2 分别给出了约瑟夫森隧道结的 I-V 特性曲线及其测量电路的原理图. 对于稳流电源，$R_i \gg R_J$，电流由 R_i 决定；对于稳压电源，电流由 R_J 决定.

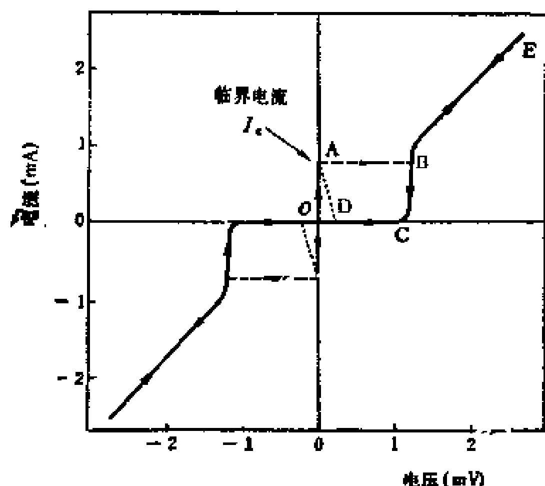


图 10.5.1 Sn-SnO-Sn 超导结在 1.2K 时的 I-V 特性曲线
稳流电源：OABEBCO；稳压电源：OADCBEBCO

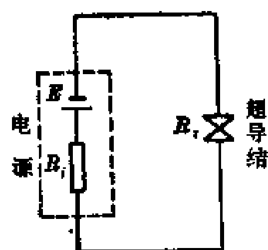


图 10.5.2 超导结 I-V 特性曲线测量电路的原理图.

外磁场的存在对临界电流将产生显著的影响. 隧道结中的绝缘层允许外磁场透入，而式 (10.5.3) 表明量子位相差 $\Delta\phi$ 的空间分布与磁场有关，因此在隧道结的不同位置上 j_s 的数值和方向将不同，即结平面上各处的 j_s 对总电流的贡献是相干的，当外磁场 B 达到某些值时可使总电流 I_s 为零. 可以证明，临界电流

$$I_c(B)=I_c(0)\left|\frac{\sin(\pi\Phi_J/\Phi_0)}{\pi\Phi_J/\Phi_0}\right|, \tag{10.5.5}$$

式中 Φ_J 是透入结区的磁通量，Φ_0 是磁通量子，

$$\Phi_0=\frac{h}{2e}=2.0678506\times10^{-15}\text{ 韦伯},$$

图 10.5.3 给出了 I_c-B 关系的实验结果.

(2) 交流约瑟夫森效应

如果在约瑟夫森隧道结上施加直流电压 V，则绝缘层一侧超导体中的电子对能量将比另一侧高 $2eV$. 按照量子力学，粒子的能量 E 和粒子波的频率 ν 成正比，即 $E=h\nu$. 因此，绝缘层两侧的宏观波函数的频率将相差 $2eV/h$, 即

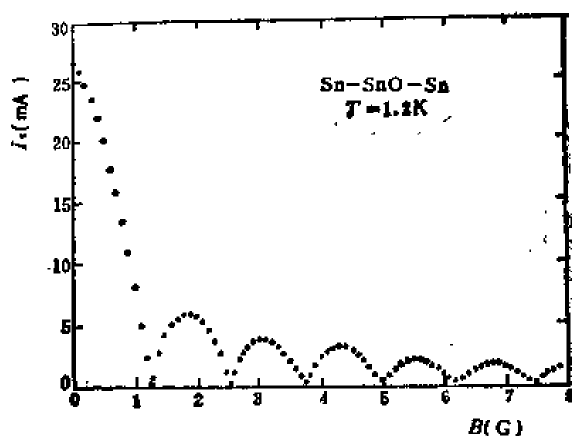


图 10.5.3 临界电流 I_c 随磁场的变化

$$\Delta\phi=\frac{2eV}{\hbar}t+\Delta\phi_0, \tag{10.5.6}$$

$$\frac{\partial}{\partial t}\Delta\phi=\frac{2e}{\hbar}V, \tag{10.5.7}$$

式中 $2e/\hbar=483.5940\mathrm{MHz}/\mu\mathrm{V}$. 于是，电压 V 存在时的 $\Delta\phi$ 随时间的变化，依照式(10.5.4)将会在超导结上产生频率为 $(2e/\hbar)V$ 的交变电流，从而向外辐射电磁波，这就是交流约瑟夫森效应.

上述交变电流的时间平均值为零，对直流 I-V 特性曲线没有影响. 但是，如果再用微波照射，使超导结两端有一交变电压 $V_1\cos\omega t$ 迭加在直流电压 V 上，则利用约瑟夫森关系式可得

$$\begin{aligned} j&=j_c\sin\left(\frac{2eV}{\hbar}t+\frac{2eV_1}{\hbar\omega}\sin\omega t+\Delta\phi_0\right)\\ &=j\sum_{n=-\infty}^{\infty}Q_n\sin(\omega_n t+\Delta\phi_0) \end{aligned} \tag{10.5.8}$$

式中 ω 是照射在超导结上的微波的角频率，

$$\omega_n=\frac{2e}{\hbar}V-n\omega, \tag{10.5.9}$$

n 是整数. 于是，当直流电压 $V=n\hbar\omega/2e$ 时 $\omega_n=0$, 在式(10.5.8)中将出现对 I-V 特性曲线有影响的直流项 $j_cQ_n\sin\Delta\phi_0$. 这时，只要电流密度不超过 j_cQ_n, 就不会引起电压的增加，在 I-V 曲

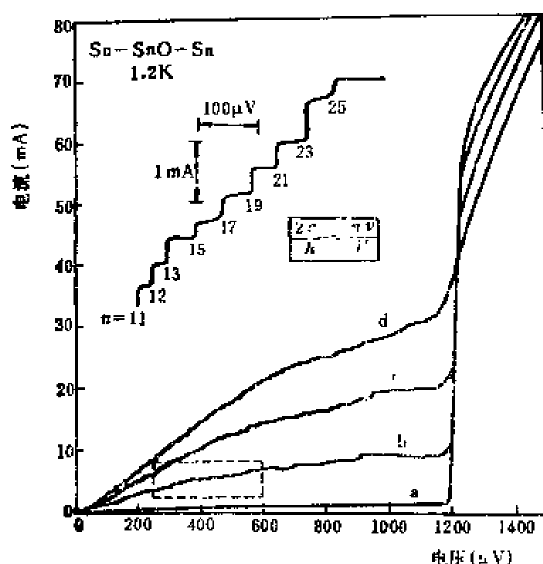


图 10.5.4 微波感应的等电压电流阶梯

线上将出现等电压的电流阶梯，如图 10.5.4 所示.

2. 直流超导量子干涉器件(dc SQUID).

利用图 10.5.3 的 I_c-B 关系，可以测量磁场. 但是，由于超导结被磁场穿透的面积很小($\approx 10^{-7}\mathrm{cm}^2$)，因此即使能测出相应于磁通量子 Φ_0 的一个周期的 1% 的变化，也只能测出 10^{-2} 高斯的磁场变化. 为了提高灵敏度，就必须增大磁场作用的有效面积. 如图 10.5.5 所示，可以用超导体把两个超导结并联成超导环.

在外磁场为零时冷却超导环到 T_c 以下. 如果超导环中没有超导结，则在施加外磁场时，沿环表面的循环电流 I_s 将维持超导环内磁通为零，即电感为 L 的环中的电流 I_s 所产生的磁通恰好抵消了外磁场在环内的磁通 Φ_x，即 $L|I_s|=\Phi_x$. 然而在超导结存在时，I_s 将受到比超导体临界电流小得多的超导结临界电流 I_{c_1} 和 I_{c_2} 的限制，一旦 I_s 大于 I_{c_1} 或 I_{c_2}，磁通 Φ 将进入超导环内. 当 LI_{c_1} 或 $LI_{c_2}\ll\Phi_0$ 时，$\Phi\approx\Phi_x$. 而且，尽管循环超流电流总是被限制在 I_{c1} 或 I_{c2} 以下，数值很小，但是却可以在每个超导结上造成由式(10.5.4)决定的相当大的位相差 $\Delta\phi_1$ 和 $\Delta\phi_2$.

双结超导环通常是在直流偏置下工作的，称为直流超导量子干涉器件，简称 dc SQUID. 可可以证明，双结超导环的临界电流为:

$$I_c=2I_{c_1}|\cos(\pi\Phi/\Phi_0)|, \tag{10.5.10}$$

即 I_c 是穿过环孔的磁通 Φ 的周期函数，周期是磁通量子 Φ_0. 由于环孔的面积可以比超导结的磁场穿透面积大得多，因此用它测量磁场的灵敏度很高，可检测出 10^{-11} 高斯的纵向磁场.

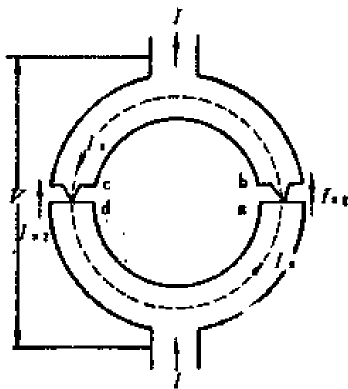


图 10.5.5 双结超导环

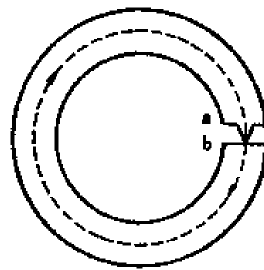


图 10.5.6 单结超导环

3. 射频超导量子干涉器件(rf SQUID)

图 10.5.6 所示的单结超导环通常工作在射频偏置下，称为射频超导量子干涉器件 (rf SQUID). 可以证明，通过单结超导环的磁通 Φ 与循环超流电流 I_s 及超导结上的位相差 $\Delta\phi_{ab}$ 之间，存在以下的关系:

$$2\pi\Phi/\Phi_0-\Delta\phi_{ab}=2n\pi, \tag{10.5.11}$$

$$I_s=-I_c\sin(2\pi\Phi/\Phi_0). \tag{10.5.12}$$

对于 rf SQUID，通常人们感兴趣的是 $2\pi LI_c>\Phi_0$ 的情况，这时 Φ 与 Φ_x(外磁通)之间有明显的差别，

$$\Phi=\Phi_x \quad LI_s, \tag{10.5.13}$$

进而,

$$\Phi=\Phi_x-LI_c\sin(2\pi\Phi/\Phi_0). \tag{10.5.14}$$

可以用图解法讨论它的解的性质.

满足方程(10.5.14)的$\Phi-\Phi_x$曲线如图 10.5.7 所示. 尽管曲线的形状随 $2\pi LI_c/\Phi_0$值的不同而不同,但是它们都是以直线 $\Phi=\Phi_x$ 为中心而周期性振荡的,周期都是一个磁通量子 Φ_0, 且都在 $\Phi_x=0,\Phi_0/2,\Phi_0,3\Phi_0/2,\cdots$等处与直线 $\Phi=\Phi_x$ 相交. $2\pi LI_c/\Phi_0$ 越小, $\Phi-\Phi_x$ 曲线越接近$\Phi=\Phi_x$直线.

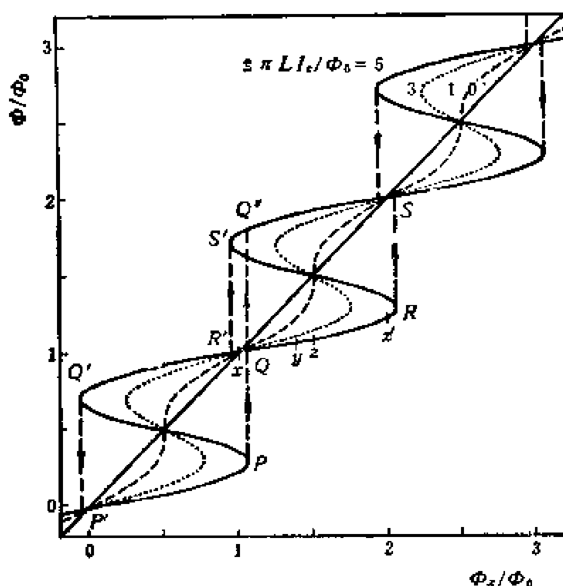


图 10.5.7 Φ-Φ_x 关系曲线

当 $2\pi LI_c/\Phi_0=5$ 时,开始时 Φ 的增加比 Φ_x 缓慢得多(图 10.5.7),这是因为沿环的表面出现了屏蔽电流. Φ_x 较大时, 超导结临界电流 I_c 对屏蔽电流的限制开始呈现出来, Φ 的增加越来越快. 在 P 点,$d\Phi/d\Phi_x\to\infty$,出现不稳定, Φ从 P 点的值跳到 Q 点的值, 全磁通 Φ' 增加一个磁通量子 Φ_0. 若 Φ_x 继续增加, 则代表点将从 Q 移到 R, 再从 R 跳到 S,……. 当 Φ_x 减小时,Φ 先是缓慢地减小,继而在 S'、Q' 等处发生跳跃. 显然, Φ_x 增加和减小时代表点所经过的路径是不同的,表明有磁滞.

利用 Φ-Φ_x 的上述关系,可测量外磁通 Φ_x.

10.5.2 实验装置和实验方法

1. 弱连接超导体的各种形式

至今已经在多种形式的弱连接超导体上观测到了约瑟夫森效应, 图 10.5.8 给出了其中的几种.

两层超导膜之间被一层 1～3nm 的氧化物绝缘层隔开, 便构成隧道结. 隧道结便于小型化

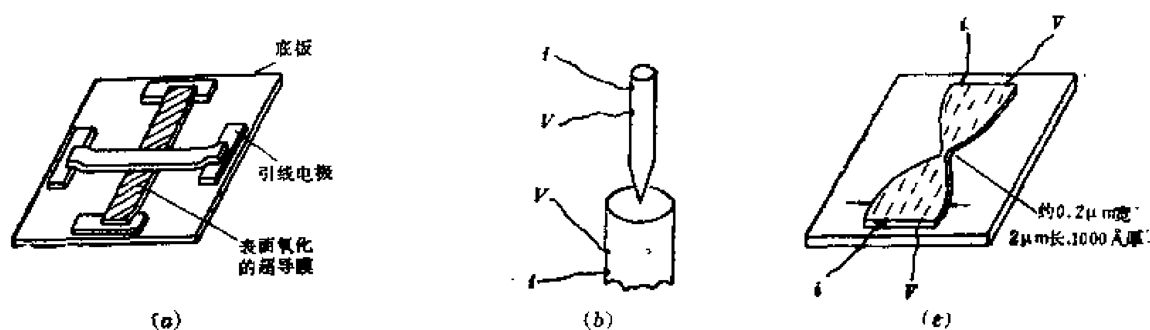


图 10.5.8 弱连接超导体的几种形式.

(a) 约瑟夫森隧道结; (b) 点接触法; (c) 超导桥(Dayem 桥)

和集成化,可制成隧道结阵列,已用于监视电压基准和 SQUID 等.

用一根铌线的尖端与铌块接触,便构成点接触结.调节触点压力可改变弱连接程度. 点接触结制作简便,易和外场耦合,已用于 SQUID 及微波和远红外领域.

在超导膜中部用光刻等方法造成长宽约 1 μm 的收缩区,便构成超导桥. 超导桥的稳定性较好,结电容小,已用于 SQUID 和高频领域.

由于耦合机制的不同,各种弱连接超导体的 I-V 特性曲线的具体形状不尽相同,有的也不严格遵从式(10.5.4).

2. 射频超导量子干涉器件(rf SQUID)

为了提高灵敏度和便于操作,通常把 rf SQUID 感应耦合于谐振电路,然后把谐振电路上的电压 U_{rf} 放大后再进行检测,如图 10.5.9 所示.

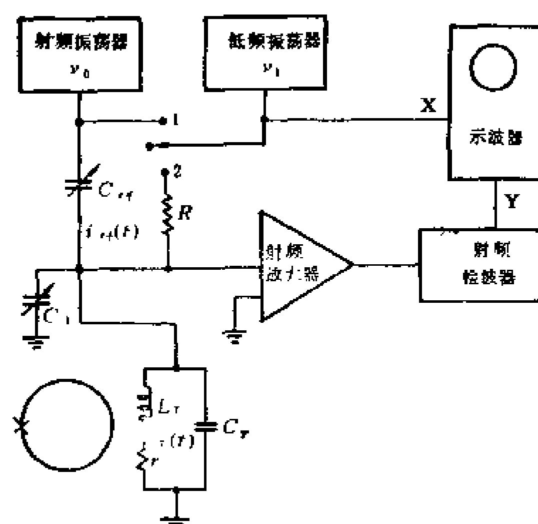


图 10.5.9 观测耦合于 rf SQUID 的谐振电路特性的实验装置

图 10.5.9 中的 L_T 和 C_T 构成谐振电路,其有功电阻为 r. 线圈 L_T 紧密耦合于 rf SQUID,互感为 M. 射频振荡器通过可调电容 C_{rf} 耦合于谐振电路,C_1 为调谐电容. I_{rf} 和 I_T 分别为通过 C_{rf} 馈入的和谐振电路中的射频电流 $i_{rf}(t)$ 和 $i_T(t)$ 的幅值. $i_T(t)$ 将在单结超导环中感应出超流电流 $i_s^{(rf)}(t)$,其幅值为 $I_s^{(rf)}$,在环中产生的磁通的幅值

$$\Phi_{rf} = LI_s^{(rf)} = MI_T = QMI_{rf}, \tag{10.5.15}$$

式中 Q 为谐振电路的 Q 值. 在有稳定外磁场时,

$$\Phi_x = \Phi_{dc} + \Phi_{rf}\sin\omega_0 t, \tag{10.5.16}$$

其中 Φ_{dc} 是稳定外磁场在环孔中的磁通.

图 10.5.7 所示的 Φ-Φ_x 的复杂关系,将对谐振电路的输出电压 U_{rf} 产生影响. 以下分别讨论 U_{rf} 随 I_{rf} 和 Φ_{dc} 的变化.

(1) 阶梯图样(U_{rf}-I_{rf} 关系)

假定 rf SQUID 的直流工作点 Φ_{dc} 取在图 10.5.7 中的 X 点, 即 Φ_{dc} 等于 Φ_0 的整数倍. 然后逐渐增大 I_{rf},则 Φ_{rf} 随之增大,使图 10.5.7 中的代表点在 X 附近以越来越大的振幅振荡, $U_{rf} = \omega_0 QL_T I_{rf}$ 也随之线性增加, 如图 10.5.10 中的 OA_1 所示. A_1 点表示 I_{rf} 和 Φ_{rf} 的增加已经使图 10.5.7 中的代表点振荡达到了 Q′ 和 R 点,即 $I_s = I_s^{(rf)}$ 达到了 I_c,

$$U_{rf}^{(\varphi_0)}(\max) = \omega_0 L_T L I_c / M. \tag{10.5.17}$$

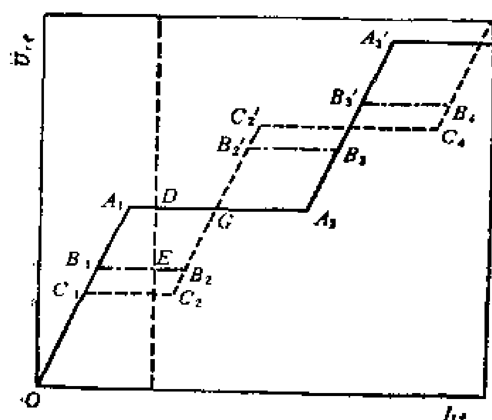


图 10.5.10 阶梯图样

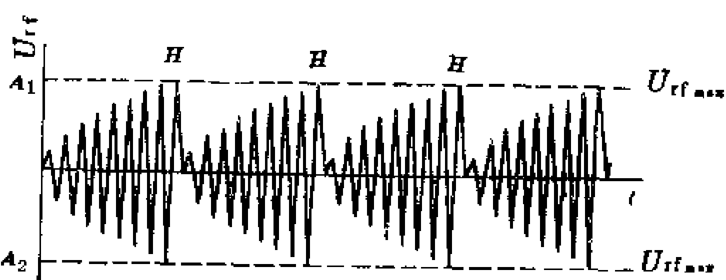


图 10.5.11 u_{rf} 随时间变化的示意图. 在 H 处发生耗散

从 A_1 点开始的耗散转变发生时, 图 10.5.7 中的代表点将沿着 XRSS′R′X 或 XQ′P′PQX 移动,rf SQUID 从谐振电路吸收的能量等于磁滞回线的面积除以 L. 于是,谐振电路的能量显著减小,经过多次振荡后才能再次发生耗散转变, U_{rf} 出现图 10.5.11 所示的低频调制. 如果进一步增大 I_{rf}, 则低频调制频率提高. 但是, Φ_{rf} 振幅不能超过 XR 或 XQ′, U_{rf} 不能超过 $U_{rf}(\max)$, 于是在图 10.5.10 中出现平台 A_1A_3. 在 A_3 点, 来自射频振荡器的能量已足以使 rf SQUID 沿 QRSS′R′Q′P′PQ 绕两个磁滞回线移动. 因此,当 I_{rf} 继续增大时,U_{rf} 又随之线性增加,直到出现又一个平台,…. 由此得到 $OA_1A_3A_3'$…所示的阶梯图样.

如果直流工作点从 X 移到 Z,则可得到图 10.5.10 中 $OC_1C_2C_2'$…所示的阶梯图样.

耗散转变发生时,谐振电路的 Q 值降低,可以检测出来. 把图 10.5.9 中的开关放在位置 1, 就可以在示波器屏上直接显示出阶梯图样. 调节室温电容 C_1,可得到好的阶梯图样.

(2) 三角图样($U_{rf}(\max)$-Φ_{dc} 关系)

如果固定 I_{rf},即在图 10.5.10 中作垂线,则由平台高度 $U_{rf}(\max)$ 随 Φ_{dc} 的变化, 可得到表

示 $U_{rf}(\max)$-Φ_{dc} 关系的三角波图样，如图 10.5.12 所示.

当射频电流 I_{rf} 增大时，图 10.5.10 中的垂线向右移动，在达到 C_2 之前三角波形不变. 但是，在垂线移到 C_2 之后，三角波振幅逐渐减小，在 G 点收缩成一条水平线. 垂线移过 G 点之后，开始出现相移 π 的新三角波；垂线移过 C_2' 后，得到图 10.5.12 中的第二列三角波. 只要把图 10.5.9 中的开关放在位置 2，调节 C_{rf} 使 I_{rf} 增大，就可以得到图 10.5.12 所示的三角图样. 三角波的幅值为

$$\Delta U_{rf}=\frac{2\pi^2\nu_0\Phi_0 I_c}{\Phi_0-2\pi L I_c}\frac{L_T L}{M} \tag{10.5.18}$$

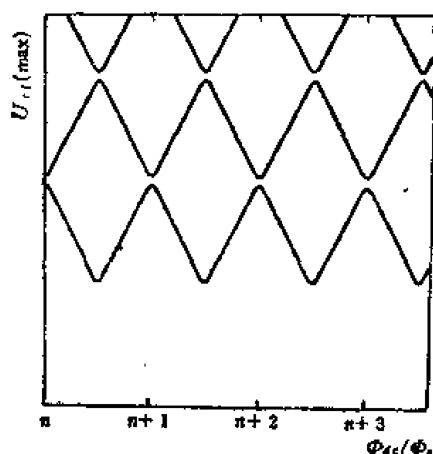


图 10.5.12 三角图样

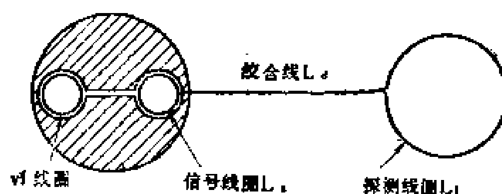


图 10.5.13 对称 rf SQUID 中设置的磁通变换器

(3) 单结磁强计

利用 $U_{rf}(\max)$-Φ_{dc} 的周期性变化（三角图样），可以用计数法测量外磁场以 Φ_0 为单位的变化，这类仪器可以在锁定方式下工作.

(4) 其它 SQUID 测量仪器

在交流电桥及自平衡的电位差计中，可利用 SQUID 作为零值指示器. 电桥，可以用它测量 $10^{-10}\sim10^{-1}\Omega$ 的电阻和 $10^{-12}\sim10^{-3}$H 的电感.

(5) 磁通变换器和磁场梯度计

为了减小环境对 SQUID 工作的影响，通常把 SQUID 放在超导磁屏蔽壳中. 这时可以把 SQUID 中的信号线圈用绞合线连接到探测线圈，构成图 10.5.13 所示的磁通变换器，而把探测线圈放在待探测的位置上. 信号线圈、绞合线和探测线圈都是用超导线做成的，它们所组成的超导闭合回路将保持其内总磁通守恒，这是磁通变换器的基本依据.

探测线圈除了可以是单圈的（用以测量磁场）以外，还可以是双圈或四圈的，它们可分别用来测量磁感应强度的一阶或二阶微商，这种装置称为磁场梯度计.

参考书目

阎守胜，陆果，低温物理实验的原理与方法，科学出版社(1985).

吴思诚，王祖铨主编，近代物理实验，北京大学出版社(1985).

第十一章　核物理方法

陈皓明　郁伟中　张秀芳　瞿振元
（清华大学现代应用物理系）

四十年代以来核物理研究得到了迅速的发展.在此基础上许多科学家从60年代开始努力将这方面取得的成果应用于其它学科的研究和发展，并且取得了许多重大的成果.核物理技术在固体物理研究中的应用就是其中的一个突出的例子.由于核技术的多样性，由于它具有高灵敏度和高精度等优点，它已经成为其它手段不能代替的一门交叉技术.利用它可以取得许多有关固体性质的重要信息.本章主要介绍一些目前国内已普遍开展的实验方法，如离子束分析、正电子湮灭技术和穆斯堡尔谱学.核物理方法种类很多，有的如中子衍射等已在前面章节中作了简单介绍，其它的一些方法如中子活化分析、核反应分析等请读者参阅有关专著.

§11.1　离子束分析

陈皓明

离子束分析是指利用一定能量的离子与固体相互作用所发生的现象来分析固体表层的厚度、成分、合金元素深度分布以及固体的缺陷等.它是一种非破坏性分析手段.本节主要介绍卢瑟福背散射谱、沟道效应和离子感生X射线发射等技术.离子束分析具有灵敏度高、样品制备简单、分析速度快等优点，所以它已被广泛应用于固体物理研究的各个领域.

11.1.1　卢瑟福背散射谱(RBS)[1]

1. 基本原理

一束准直的具有单一能量的α粒子($^4He^+$)或质子(H^+)由加速器出射打在样品表面，束流中的离子将与表面或内部的原子进行碰撞而发生散射，其中那些散射角大于90°的粒子称为背散射粒子.根据力学中二体碰撞的规律可以知道(见图11.1.1)当靶原子的质量M_2不同时，背散

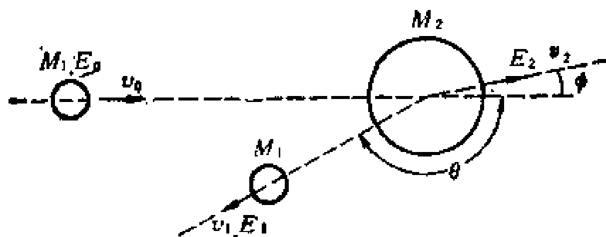


图11.1.1　二体碰撞

射离子的反冲能量 E_1 也不相同，用合适的探测器测定这些背散射粒子的能量和强度就可以确定待测靶的成分以及它们的深度分布．这就是背散射方法的基本思想．

背散射分析是一种无损探测，它不破坏试样，并且不用标准试样就可以进行独立的定量分析．这种方法分析速度快，一般十几分钟即可测定一个试样．它特别适用于轻基体上的重元素分析，但是在一般情况下它对原子序数小的元素如氢、碳、氮、氧等不灵敏，并且对原子序数大于25的相邻元素难以分辨．

2. 基本物理量

在背散射分析中常用的物理量是运动学因子 K，散射截面 σ，阻止本领 S 和能量歧离 Ω_B．

(1) 运动学因子 K

由经典力学可知，如入射离子的能量为 E_0，质量为 M_1，碰撞前处于静止状态的靶原子质量为 M_2，发生弹性碰撞后入射离子的能量变为 E_1，速度为 v_1（图 11.1.1）．由能量守恒和动量守恒定理得

$$M_1 v_0^2/2=\frac{1}{2}M_1 v_1^2+\frac{1}{2}M_2 v_2^2,$$

$$M_1 v_0=M_1 v_1\cos\theta+M_2 v_2\cos\phi,$$

$$0=M_1 v_1\sin\theta-M_2 v_2\sin\phi;$$

消去 ϕ 和 v_2 当 $M_1\leqslant M_2$ 时可得

$$\frac{v_1}{v_0}=\frac{[(M_2^2-M_1^2\sin^2\theta)^{\frac{1}{2}}+M_1\cos\theta]}{(M_1+M_2)} \tag{11.1.1}$$

定义运动学因子 K 为入射离子在碰撞后和碰撞前的能量之比，即 $K=E_1/E_0$．由式(11.1.1)得

$$K_{M_2}=\left\{\frac{\frac{M_1}{M_2}\cos\theta+\sqrt{1-\left(\frac{M_1}{M_2}\sin\theta\right)^2}}{1+\frac{M_1}{M_2}}\right\}^2. \tag{11.1.2}$$

对于确定的入射离子 K 是 M_2 和 θ 的函数，所以上式用下标 M_2 表示不同的 M_2 所对应的 K 值．

(2) 散射截面 σ

散射截面 σ 表示粒子散射到单位立体角内的几率．由原子物理学知道微分散射截面 $\mathrm{d}\sigma/\mathrm{d}\Omega$ 的定义是

$$\frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}\Omega}=\frac{1}{Nt}\,\frac{1}{Q}\,\frac{\mathrm{d}Q}{\mathrm{d}\Omega}, \tag{11.1.3}$$

其中 N 是靶的原子密度，t 为厚度，Q 为入射粒子总数，Ω 为探测器所张的立体角．定义平均散射截面 σ 为：

$$\sigma=\frac{1}{\Omega}\int_{\Omega}\left(\frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}\Omega}\right)\mathrm{d}\Omega; \tag{11.1.4}$$

到达探头的粒子总数 A 为：

$$A=\sigma\Omega QNt. \tag{11.1.5}$$

在离子发生背散射(即卢瑟福散射)时若采用质心坐标系,则微分散射截面是

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_C=\left[\frac{Z_1Z_2e^2}{4E_C\sin^2\left(\frac{Q_C}{2}\right)}\right]^2, \tag{11.1.6}$$

其中 E_C 和 Q_C 分别为入射离子在质心系中的能量和散射角. 在实验室坐标系中当 $M_1\ll M_2$ 时,微分散射截面$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_L$可用下式来表示:

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_L=\left(\frac{Z_1Z_2e^2}{4E}\right)^2\cdot\frac{4}{\sin^4\theta}\cdot\frac{\left\{\left[1-\left(\frac{M_1}{M_2}\sin\theta\right)^2\right]^{\frac{1}{2}}+\cos\theta\right\}^2}{\left[1-\left(\frac{M_1}{M_2}\sin\theta\right)^2\right]^{\frac{1}{2}}} \tag{11.1.7}$$

其中 Z_1 和 Z_2 分别是入射离子和靶原子的原子序数,E 为离子散射前的能量.

由式(11.1.7)可以看出:

① $d\sigma/d\Omega$ 正比于 Z_1^2,所以背散射实验中常用 α 粒子而不用质子作为探测粒子.

② $d\sigma/d\Omega$ 正比于 Z_2^2,即当靶的原子序数高时分析灵敏度亦高.

③ $d\sigma/d\Omega$ 反比于 E^2.

④ $d\sigma/d\Omega$ 是轴对称的,即仅与 θ 角有关.

(3) 阻止本领 $dE/\rho dx$ 和阻止截面 ε[2]

入射离子进入固体内部后会与靶原子的电子发生非弹性碰撞,也会与原子核相互作用而把能量传递给靶原子. 这二种情况发生时入射离子都将失去部分能量. 为了描述这种能量损失,定义材料的阻止本领为:

$$\frac{dE}{\rho dx}=\lim_{\Delta x\to 0}\frac{\Delta E}{\rho\Delta x}, \tag{11.1.8}$$

$\rho\Delta x$ 和 ΔE 分别为离子在靶中走过的质量距离和在这段质量距离中的能量损失. 在实际工作中常用阻止截面 ε 来代替阻止本领,ε 的定义为:

$$\varepsilon=\frac{1}{N}\frac{dE}{dx}, \tag{11.1.9}$$

其中 $N=N_0\rho/A$,是单位体积中原子数,A为原子量,N_0为阿伏伽德罗常数. ε 的单位为 $eV\cdot cm^2$/原子. 各种元素的 ε 值可在有关手册[3]中查到.

对于化合物或混合物 A_mB_n 来说,其阻止截面可以用下列近似公式(Bragg's rule) 表示:

$$\varepsilon^{A_mB_n}=m\varepsilon^A+n\varepsilon^B, \tag{11.1.10}$$

其中 A 和 B 表示二种元素,m 和 n 分别为物质中 A、B 二种元素的原子比. 由公式(11.1.10)可知样品的阻止本领为 $\frac{1}{\rho_{AB}}\left(\frac{dE}{dx}\right)_{AB}$,而 $\varepsilon^{A_mB_n}=\frac{1}{N^{AB}}\left(\frac{dE}{dx}\right)_{AB}$. N^{AB} 是单位体积内 A_mB_n 分子数.

(4) 能量歧离 Ω_B

以一定能量 E_0 入射的离子在样品中经过多次随机的碰撞,通过一定厚度 Δx 的均匀介质后它们具有的能量并不相同,即能量损失 ΔE 具有一定的分布. 这种现象称为能量歧离. 能量损

失的涨落对于离子束分析的深度分辨力和元素分辨力都有一定的影响. 尼尔斯·玻尔曾借助经典模型得出能量歧离的计算公式，一般将所得的值称为能量歧离的玻尔值 Ω_B

$$\Omega_B^2 = 4\pi (Z_1 e^2)^2 Z_2 N t, \quad (11.1.11)$$

其中 t 为样品的厚度，Z_1 和 Z_2 分别为入射离子和靶原子的原子序数. Ω_B 的物理意义如图 11.1.2 所示. $2\Omega_B$ 略小于分布曲线的半极大全宽度.

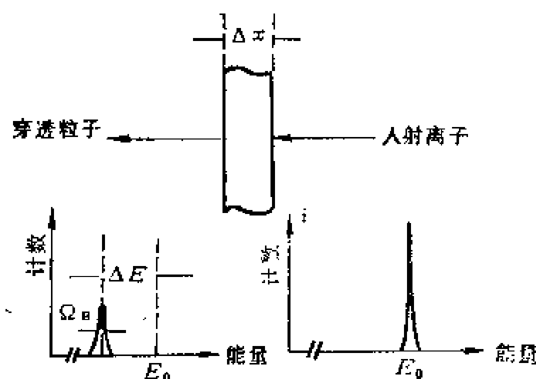


图 11.1.2 能量歧离 Ω_B 的物理意义

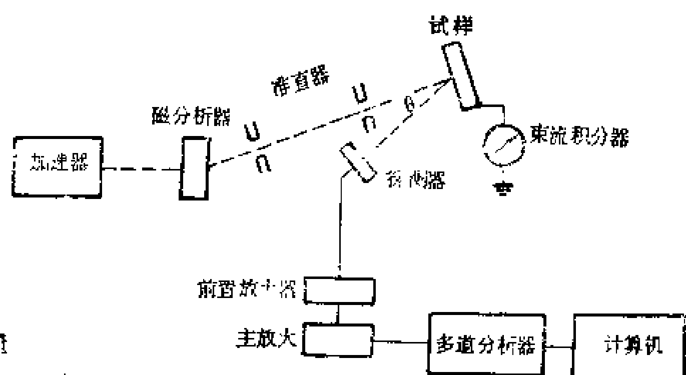


图 11.1.3 背散射分析系统示意图

3. 实验仪器和设备

背散射分析所用的仪器设备可以分为三大部分，它们是离子加速器、样品室(靶室)和探测器、能量分析器(多道谱仪)及计算机(图 11.1.3).

(1) 离子加速器

其作用是将 α 粒子或质子加速到一定的能量. 在背散射分析中入射离子的能量一般小于 5 MeV. 要求加速后离子的能量误差不大于 ±2 keV. 所以一般实验室常采用范德格喇夫静电加速器. 加速后的离子经过偏转分析磁场分选后进入试样室. 近来许多实验室还常选用串列加速器. 在串列加速器中由离子源出来的正离子经过电荷交换器变成负离子，在加速管终端正高压的作用下负离子在到达加速终端时被加速到一定能量，同时负离子在终端附近通过另一个电荷交换器再次进行电子交换而成为正离子. 由于加速终端是正高压，因此正离子被再次加速，这样能量可以提高一倍. 这种加速器体积小，结构简单，操作简便，离子源处于地电位便于使用各种离子源，所以很适合做离子束分析研究.

(2) 试样室和探测器

进行分析时试样室的真空度一般应优于 10^{-5} Pa，待测试样放在二维或三维转角器上以便调整入射角和探测角. 试样室中还安放束流积分器(如法拉第杯)来测定入射粒子总数. 试样室内探测器种类和位置根据采用的分析方法而定. 一般情况下探测器将被探测粒子的能量转换成相应高度的脉冲信号. 探测器和放大器的性能对系统的分辨率起决定性的影响. 目前最常用的探测器是半导体金硅面垒探测器. 金硅面垒探测器是用一片 n 型硅蒸上一薄层金(厚度为100～200Å)界面附近的一薄层硅具有 p 型层特性，这样就形成了一个 p-n 结，结区即为探测粒子的灵敏区. 探测器工作时加反向偏压. α 粒子在结区内损失能量产生电子-空穴对，由于偏压产生的电

子-空穴对全部被收集而在两极形成电荷脉冲,这种脉冲信号被送到多道分析器中并进行计数,金硅面垒探测器具有能量分辨率高、能量线性范围宽、脉冲上升时间快、体积小和价格便宜等优点.

(3) 多道脉冲分析仪

多道分析仪的功能是进行数据采集、存储、显示和数据处理. 一般有两种模式: 脉冲高度分析模式和多路定标模式在. 脉冲高度分析模式中, 由探测器出来的经过前置放大器放大的脉冲信号按其幅度的不同被记录在分析器相应的道中. 在分析器的显示屏幕上横坐标为道址, 纵坐标为计数. 这样就可测得背散射粒子的能谱,即背散射粒子数按能量的分布.

在多路定标模式中,由放大器来的脉冲信号先经过一个单道分析器进行脉冲高度鉴别,而多道分析仪的各道则按照预先设置的时间间隔 Δt 依次轮流计数, 最后得到的谱其横坐标是时间, 纵坐标是幅度在一定范围内的脉冲计数. 如将样品室中三维转角仪的步进马达与多道分析器联起来就可将横坐标与角度对应起来. 这种工作方式常用在沟道效应分析中.

一般比较好的多道分析器有 4096 道或 8192 道,做离子束分析时起码要 1024 道.

4. 实验分析技术

当入射离子的种类、能量和探测器的位置都已确定时,由于不同靶原子的运动学因子K的不同, 背散射粒子的能量也就不一样. 于是由背散射谱上各谱峰的高能边位置可以初步确定试样的元素组成. 例如铜铝合金膜在比较薄时, 它的背散射谱如图 11. 1. 4 所示. 当入射的 α 粒子能量为 2 MeV,探测角为 170° 时,由式(11. 1. 2)可求出 $K_{Al}=0.5527$; $K_{Cu}=0.7799$. 所以铜和铝的能谱高能边分别为 1.56 MeV 和 1.11 MeV. 由于能量歧离现象和仪器分辨率的影响, 实际测得的谱的前后沿都不是直线, 而是如图中实线所示的曲线. 一般以半高处的道址作为能谱前后沿的位置. 实验分析时由测得的高能边所对应的能量 E_1 和入射离子能量 E_0 即可求出 K_s. 由 M_{M_2} 表可确定对应的元素.

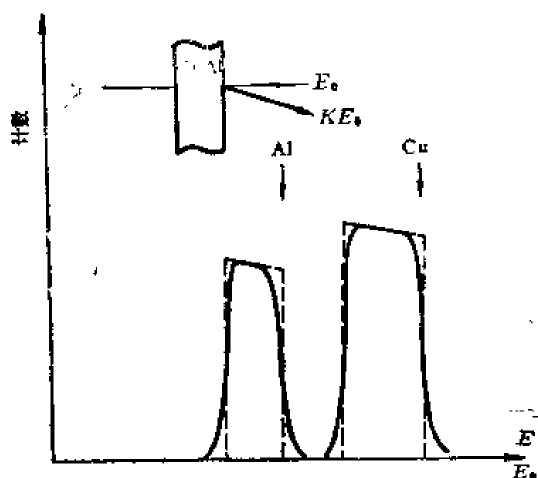


图 11.1.4 CuAl 薄膜的背散射谱: 实线为实际测得的谱, 虚线为理想情况下的谱

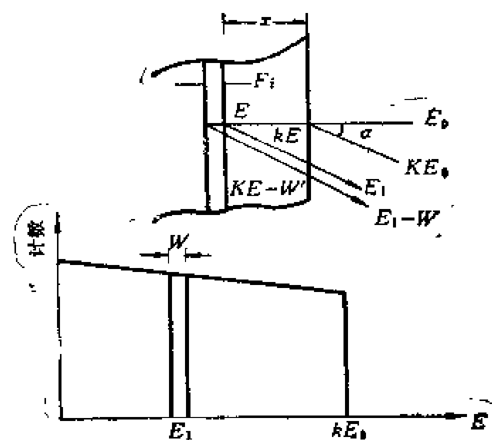


图 11.1.5 背散射粒子能量与深度关系

能谱图上能量低于高能边的信号来自和表面以下靶原子作用后背散射回来的离子. 由图 11. 1. 5 可知入射到 x 处的离子能量为

$$E(x)=E_0-\int_0^x\left(\frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}x}\right)\mathrm{d}x. \tag{11.1.12}$$

背散射后离子从 x 处出射时也有类似的能量损失公式．式中E可以用线性近似来确定．

在式(11.1.12)中若用平均值$\left(\frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}x}\right)_{\mathrm{in}}$来代替入射时的能量损失$\frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}x}(E)$，用$\left(\frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}x}\right)_{\mathrm{out}}$来代替出射时的$\frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}x}(E)$，则在垂直入射情况下，$E=E_0-\left(\frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}x}\right)_{\mathrm{in}}x$；经背散射后能量减为

$$KE=K\left[E_0-\left(\frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}x}\right)_{\mathrm{in}}x\right];$$

出射过程中能量损失为$\left(\frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}x}\right)_{\mathrm{out}}\frac{x}{\cos\alpha}$，这里 $\alpha=180°-\theta$；从 x 处背散射出来的离子能量为

$$E_1=K\left[E_0-\left(\frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}x}\right)_{\mathrm{in}}x\right]-\left(\frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}x}\right)_{\mathrm{out}}\frac{x}{\cos\alpha}. \tag{11.1.13}$$

令 $\Delta E=KE_0-E_1$，则在深度 x 处背散射离子相对表面背散射离子的能量差别为

$$\Delta E=\left[K\left(\frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}x}\right)_{\mathrm{in}}-\frac{1}{\cos\alpha}\left(\frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}x}\right)_{\mathrm{out}}\right]x. \tag{11.1.14}$$

定义能量损失因子$[S]$为$\Delta E/x$，阻止截面因子$[\varepsilon]$为$\Delta E/Nx$：

$$[S]=K\left(\frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}x}\right)_{\mathrm{in}}-\frac{1}{\cos\alpha}\left(\frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}x}\right)_{\mathrm{out}}, \tag{11.1.15}$$

$$[\varepsilon]=K\varepsilon_{\mathrm{in}}-\frac{1}{\cos\alpha}\varepsilon_{\mathrm{out}}. \tag{11.1.16}$$

由(11.1.15)和(11.1.16)可以对背散射谱进行深度标定．

在上述方法中，背散射谱的能量坐标与试样的深度建立了联系，所以第 i 道的能量宽度W相应于试样表面下第 i 个厚度为 T_i 的薄层、第 i 道的计数反映了第 i 薄层的散射中心的数目 NT_i．在垂直入射时设第 i 道的计数为 H_i，则 H_i 可用下式表示：

$$H_i=\sigma(E_i)\Omega QNT_i, \tag{11.1.17}$$

其中 $\sigma(E_i)$表示能量为 E_i 的入射离子的散射截面，Q 为总的入射离子数，Ω 为探测器所张的立体角．

（1）薄膜的背散射谱分析

在分析薄膜的背散射谱时常常可以忽略离子在膜内的能量损失．薄膜的背散射谱中各元素的信号常常是分开的(如图 11.1.4)．由图中可见若用 $\varepsilon(E_0)$来代替 $\varepsilon_{\mathrm{in}}$，用 $\varepsilon(KE_0)$代替 $\varepsilon_{\mathrm{out}}$，则可用式(11.1.16)来求出膜的原子面密度 Nt(t 为薄膜厚度)．这就是表面能量近似法．

同样也可由总计数 A(峰的面积)来求 Nt．$A=\sum_i H_i$，即总计数为每道计数的和．设入射离子在深度 t 处能量为 E，$E=E_0-Nx\varepsilon(E)_{\mathrm{in}}$．由式(11.1.17)，

$$A=\Omega QN\int_0^t\sigma(E)\mathrm{d}x. \tag{11.1.18}$$

在表面能量近似下，$A=\sigma(E_0)\Omega QNt$，所以

$$Nt=\frac{A}{\sigma(E_0)\Omega Q}.$$

当膜比较厚时必须考虑能量损失，可以证明：

$$Nt=(Nt)_0\{1+(Nt)_0[\varepsilon(E)_{in}/E_0]\}^{-1}, \tag{11.1.19}$$

其中

$$(Nt)_0=A/[\sigma(E_0)\Omega Q].$$

所以薄膜的原子面密度 Nt 可以由 ΔE 或 A 来测定．前者计算$[\varepsilon]$比较困难，后者因需测量 Ω 和 Q 的数值从而会引入一定误差．

在许多情况下薄膜是附在衬底上的．当重元素的薄膜附在轻元素基体上时，其背散射谱如图 11.1.6 所示．此时常常可以利用基体能谱来求出膜的面密度 Nt．设基体能谱的前沿高度为 H_0，当忽略离子在膜中能量损失、离子垂直入射在固体表面时，由式(11.1.17)及 $Nt=\frac{\Delta E}{\varepsilon_0}=\frac{W}{\varepsilon_c}$ 得

$$H_0\quad\frac{\sigma_{基}(E_0)\Omega QW}{[\varepsilon_0]_{基}},$$

其中W为分析器中每道对应的能量密度．膜的信号峰面积为

$$A_{膜}=\sigma_{膜}(E_0)\Omega QNt,$$

所以

$$Nt=\frac{A_{膜}}{H_0}\frac{\sigma_{基}}{\sigma_{膜}}\frac{W}{[\varepsilon_0]_{基}}. \tag{11.1.20}$$

显然用这种方法时不需对Q和Ω进行绝对测定．

图 11.1.6　重元素膜在轻元素衬底上时的背散射谱

此外如进一步考虑离子在膜中的能量损失时，由衬底能谱前沿的后移量 $K_BE_0-E_1$ 也可以确定膜的面密度Nt．

一般情况下由于薄膜的原子密度N不同于大块试样的原子密度，所以背散射分析不能直接得出薄膜的厚度．但是若能由其它方法求出N值则就可以确定膜的厚度．如果直接采用大块试样的原子密度来得出薄膜的“厚度”，这实际上只是一个等效厚度．

对多层膜和化合物膜的情况，分析方法是类似的，但情况要复杂些，读者可参考有关专著[1]．

(2) 大块厚样品的背散射谱分析

当入射离子不能穿透试样时，来自试样中不同元素的背散射信号将会发生重叠，如图11.1.7所示．此时入射离子的能量损失不能忽略．在进行谱的深度标定时，由于表面能量近似误差较大，所以常采用平均能量近似．在平均能量近似中，假定粒子在入射时的能量损失与出射时相等，二者均等于$\frac{1}{2}\Delta E$．令 $E_{in}=E_0-\frac{1}{4}\Delta E$，$E_{out}=E_1+\frac{1}{4}\Delta E$，以$\frac{dE}{dx}(E_{in})$和$\frac{dE}{dx}(E_{out})$ 代替式(11.1.12)中的积分变量，积分下限 $E=(E_1-E_0)/(K+1)$，就可以确定不同的 E_1 所对应的深度 x，从而完成谱的深度标定．

在考虑厚试样的深度 x 处谱的高度计算时，表面近似有时会带来较大误差，必须加以修正

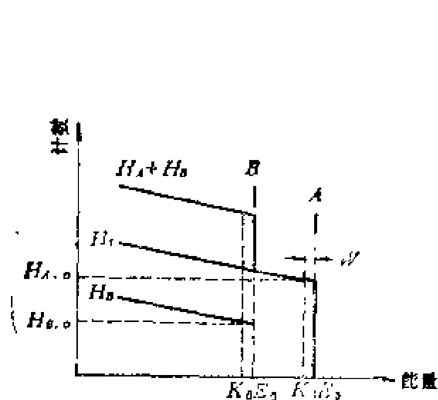


图 11.1.7 化合物厚样品的背散射谱

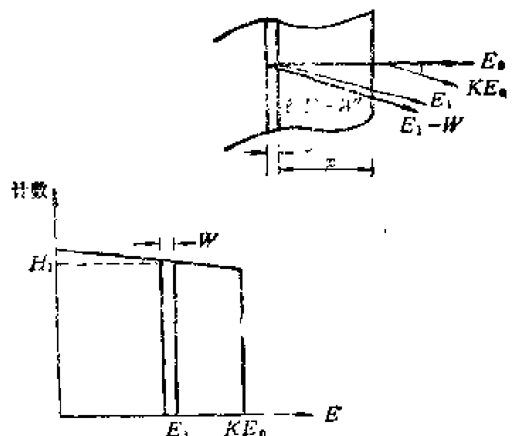


图 11.1.8 深度 x 处的背散射谱高度

(图 11.1.8). 设离子入射能量为 E_0，在距表面 x 处被厚度为 τ 的薄层散射. 在薄层 τ 的前表面离子散射前的能量为 E，散射后的能量为 KE. 出射时受厚度为 x 的材料阻挡而损失部分能量，离开样品表面时粒子的能量为 E_1. 在薄层的后表面粒子散射后的能量为 $KE-W'$，离开样品表面时能量为 E_1-W，W 是分析器的道宽，$W\neq W'$. 由式(11.1.16)可知，$W'=[\varepsilon(E)]N\tau$. 由式(11.1.17)，$H(E_1)=\sigma(E)\Omega QW'/[\varepsilon(E)]$. 但是 W' 不是实验可测量的，由于 W 和 W' 与 KE 及 E_1 相比都是小量，可以证明：$W'=W\varepsilon(KE)/\varepsilon(E_1)$. 所以

$$H(E_1)=\sigma(E)\Omega Q\frac{W}{[\varepsilon(E)]}\frac{\varepsilon(KE)}{\varepsilon(E_1)}, \tag{11.1.21}$$

其中 E 应用上述平均能量近似法或其它方法加以确定，$[\varepsilon(E)]$ 是阻止截面因子.

对于化合物或混合物试样，在谱的分析上主要不同点在于：阻止截面取决于试样成分，应由式(11.1.10)求出. 运动学因子和散射截面取决于散射发生时样品中的原子质量和种类. 以下用二元均匀系 A_mB_n 为例加以说明.

二元均匀系的一种背散射谱如图 11.1.7 所示，能谱是由 A、B 二种元素产生的信号叠加而成的：$H(E)=H_A(E)+H_B(E)$. 在进行谱分析时应先将谱分解成二个独立的能谱 H_A 和 H_B，然后对不同的元素的谱进行各自的深度标定：

$$\Delta E_A=[\varepsilon]_A^{AB}N^{AB}x,$$

$$\Delta E_B=[\varepsilon]_B^{AB}N^{AB}x,$$

其中 N^{AB} 为单位体积内 A_mB_n 的分子数，下标A、B 表示发生散射时的原子种类，这里

$$[\varepsilon]_A^{AB}=\frac{K_A}{\cos\theta_1}\varepsilon_{in}^{AB}+\frac{1}{\cos\theta_2}\varepsilon_{out,A}^{AB},$$

$$[\varepsilon]_B^{AB}=\frac{K_B}{\cos\theta_1}\varepsilon_{in}^{AB}+\frac{1}{\cos\theta_2}\varepsilon_{out,B}^{AB},$$

θ_1 和 θ_2 为离子的入射角和出射角.

来自样品表面的信号所产生的谱的高度为 $H_{A,0}$ 和 $H_{B,0}$：

$$H_{A,0}=\sigma_A(E_0)\Omega QN_A^{AB}N_{0,A}/\cos\theta_1,$$

$$H_{B,0}=\sigma_B(E_0)\Omega QN_B^{AB}T_{0,B}/\cos\theta_1,$$

其中 N_A^{AB} 和 N_B^{AB} 分别是单位体积内A原子和B原子的密度；$T_{0,A}$ 和 $T_{0,B}$ 是分析器道宽 W 所对应的表层厚度：

$$W=[\varepsilon_0]_A^{AB}N^{AB}T_{0,A},$$

$$W=[\varepsilon_0]_B^{AB}N^{AB}T_{0,B}.$$

因为 $N_A^{AB}=mN^{AB},N_B^{AB}=nN^{AB}$，所以

$$\frac{H_{A,0}}{H_{B,0}}=\frac{\sigma_A(E_0)}{\sigma_B(E_0)}\frac{m}{n}\frac{[\varepsilon_0]_B^{AB}}{[\varepsilon_0]_A^{AB}}. \tag{11.1.22}$$

由表面处的谱高 $H_{A,0}$ 和 $H_{B,0}$ 可以求出样品中A、B二种原子的比. 一般先设 $[\varepsilon_0]_A^{AB}/[\varepsilon_0]_B^{AB}$ 近似于1，实验测出 $H_{A,0}$ 和 $H_{B,0}$，由式(11.1.22)即可求出 m/n 的零级近似值. 再由此值求出 $[\varepsilon_0]_B^{AB}$ 和 $[\varepsilon_0]_A^{AB}$ 的一级近似值从而由式(11.1.22)求出 m/n 的一级近似值. 如此反复直至误差小于预定值为止.

多元素样品深度 x 处的能谱高度的分析方法与前面所说类似，可参考有关专著[1].

(3) 背散射分析的应用

背散射方法在科学研究和生产上应用范围很广，大致可以分成二大类. 第一，它可用于测定试样的成分、薄膜层的厚度及各种元素的深度分布. 它常用于研究固体表面的杂质吸附、薄膜反应和原子扩散过程、表面腐蚀，外延生长以及离子溅射过程等等. 第二，可与下面要介绍的沟道效应结合起来用于固体中杂质原子的位置测定以及固体中缺陷和表面结构的研究.

图11.1.9是某种磁泡材料的背散射谱. 该材料的预计成分为 $Y_{2.45}Eu_{0.55}Ga_{1.2}Fe_{3.8}O_{12}$. 用2 MeV的 α 粒子作背散射分析. 从图上可以清楚地分清来自Y, Eu, Ga, Fe的信号. 并且由谱的高度可以算出 Y:Eu:Ga:Fe=1:0.14:0.52:1.64. 与原先估计的值略有差别.

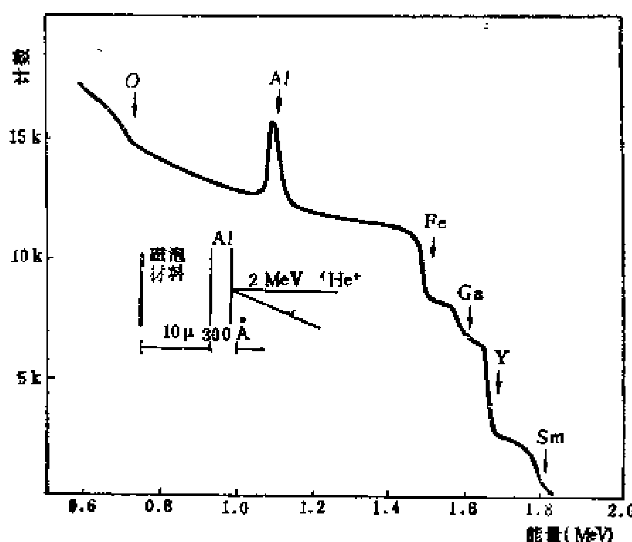


图11.1.9 磁泡的背散射谱

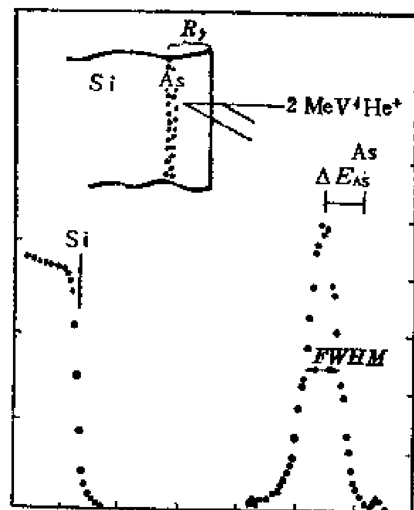


图11.1.10 注入As后Si的背散射谱

图 11.1.10 是离子注入砷以后硅材料的背散射谱. 砷离子的注入总剂量为 1.2×10^{15} 原子/cm^2. 注入时 As^+ 能量为 250 keV. 用 2 MeV 的 $^4He^+$ 作背散射，探测角 $\theta=170°$，离子垂直入射谱图中硅的信号能量前沿为 1.13 MeV，来自砷的信号呈高斯分布，峰值在 1.55 MeV 处，峰的半高宽是 60 keV. 多道分析器的道宽 $W=5$ keV. 由公式 $E_1=K_{As}E_0=1.618$ MeV. 砷的峰位与 E_1 的差值为 $\Delta E_{As}=68$ keV. ΔE_{As} 产生的原因是注入的 As 原子大都集中在表面下深度 R_p 附近. 由谱图得出的数据及由表面能量近似算得的各个参数如下：

$$H_{s,0}=27000, \qquad [\varepsilon_0]_{Si}^{Si}=92.6\times10^{-15}\ \text{eV}\cdot\text{cm}^2,$$

$$H_{As}^{Si}=250\,(\text{峰值}), \qquad [\varepsilon_0]_{As}^{Si}=95.3\times10^{-15}\ \text{eV}\cdot\text{cm}^2,$$

$$A_{As}=3350, \qquad \sigma_{As}=1.425\times10^{-24}\ \text{cm}^2,$$

$$\Delta E_{As}=68\ \text{keV}, \qquad \sigma_{Si}=0.248\times10^{-24}\ \text{cm}^2,$$

$$(\text{FWHM})_{As}=60\ \text{keV}, \qquad K_{As}=0.809,\ K_{Si}=0.566.$$

对图 11.1.10 可先作零级近似. 假设 As 分布很浅，所以先用表面能量近似计算 As 的总量和深度. 由式(11.1.20)，

$$(Nt)_{As}=\frac{A_{As}}{H_{Si}}\cdot\frac{\sigma_{Si}(E_0)}{\sigma_{As}(E_0)}\cdot\frac{W}{[\varepsilon_0]_{Si}}=1.2\times10^{15}\ \text{As/cm}^2,$$

这个值与注入总剂量一致. 砷在硅中的最大浓度可以由砷的信号峰值来估算. 由式(11.1.22)，

$$\frac{N_{As}}{N_{Si}}=\frac{H_{As}}{H_{Si}}\cdot\frac{\sigma_{Si}(E_0)}{\sigma_{As}(E_0)}\cdot\frac{[\varepsilon_0]_{As}^{Si}}{[\varepsilon_0]_{Si}^{Si}}=0.166\%.$$

取 $N_{Si}=4.98\times10^{22}/\text{cm}^3$，则 $N_{As}=8.3\times10^{19}$ 原子/cm^3.

设砷的深度分布的峰值在 R_p 处，则

$$N_{Si}R_p=\Delta E/[\varepsilon_0]_{As}^{Si}=7.14\times10^{17}\ \text{原子/cm}^3,$$

$$R_p=143.4\ \text{nm}.$$

注入原子一般呈高斯分布，其半高峰宽 FWHM 与离差 ΔR_p 的关系为 $\text{FWHM}=2.355\times\Delta R_p\times(N[\varepsilon_0]_{As}^{Si})$. 但是从图 11.1.11 上测出的 FWHM 值中还含有谱仪能量分辨率和能量歧离的影响. 所以还须进行退卷积处理. 校正后，FWHM=55.3 keV. 由此可以求出

$$\Delta R_p=55.3\ \text{keV}/(2.355\cdot N\cdot[\varepsilon_0]_{As}^{Si})=50\ \text{nm}.$$

在数百纳米深度范围内，背散射方法是一种很好的分析手段，精度约为 ±5%. 它不需要标准试样就能得出定量的分析结果，尤其适用于轻元素基底上的重元素分析，深度分辨率一般为 20～30 nm，在采用掠射几何条件时深度分辨率可达 3 nm 左右.

11.1.2 沟道效应及其应用[3,4,5]

1. 沟道效应

沟道效应是高速运动的带电粒子与晶体相互作用时产生的现象. 入射的粒子与晶体相互作用的过程与晶体相对于入射束方向的取向有强烈的依赖关系. 当入射的粒子沿着与晶体的主要晶轴或晶面偏离小于 1° 的方向入射时，近距相互作用发生的几率(背散射、核反应、X 射线发射

等)剧烈下降，靶材料的阻止本领大大减少，入射离子在晶体中射程增加，这种相互作用与取向的依赖关系称为沟道效应.

沟道效应及其应用的研究是近十几年来发展起来的新领域，是固体物理和原子核物理之间的交叉学科. 沟道效应在固体物理研究中已得到广泛的应用.

(1) 沟道现象

一束离子入射到晶体上，当它的入射方向沿着晶体的主要晶轴方向时(如立方晶系的⟨100⟩方向)，离子在穿过晶体的第一个原子平面时，它将与⟨100⟩原子列的第一个原子以不同碰撞参数发生碰撞，其中大部分发生小角度库仑散射，这样的离子偏转很小. 在遇到下一个原子平面时受到同样的小角度散射. 由于晶体中原子排列的有序性，所以入射的离子将受到一系列轻微的小角度散射使离子在原子列之间来回偏折前进. (如图 11.1.11 所示). 这种情况称为轴向沟道效应.

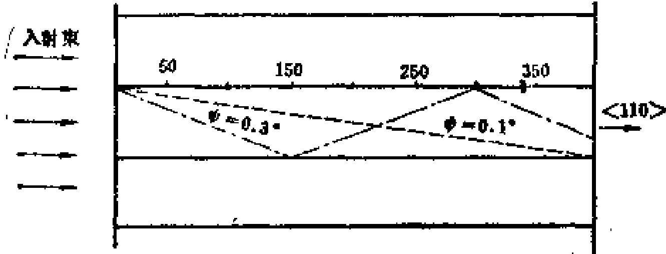


图 11.1.11 H^+在二个⟨110⟩原子列间的轨道，对应 5 种不同碰撞参数的入射粒子

假如离子运动方向与晶轴方向的夹角为Ψ，当Ψ大于某一临界值 Ψ_c 时，沟道壁的排斥势不能再阻止离子穿过，这种离子就脱离了沟道. 通常将$\Psi\leqslant\Psi_c$ 的离子，即能进入晶体沟道而不与晶格原子产生"近距作用"(如背散射、核反应)的入射离子称为沟道粒子.

沿着晶体主要晶向入射的离子束一般情况下约有 95% 的离子是沟道粒子. 在这种情况下测定它的背散射谱就会得到如图 11.1.12 中的沟道谱. 如将多道脉冲分析仪置于多路定标工作状

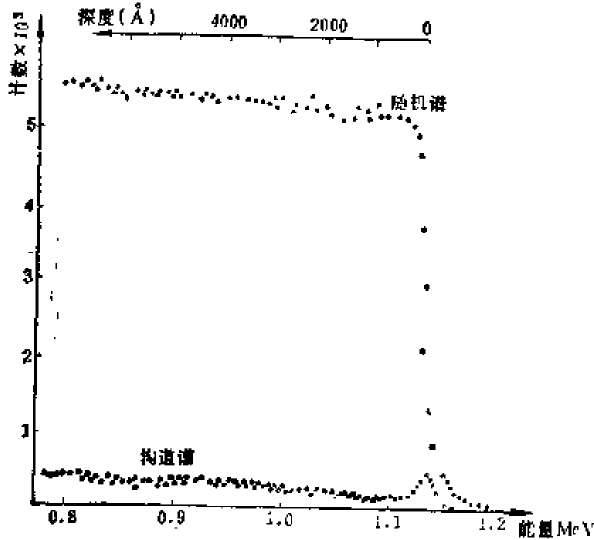


图 11.1.12 晶体的随机和沟道背散射谱

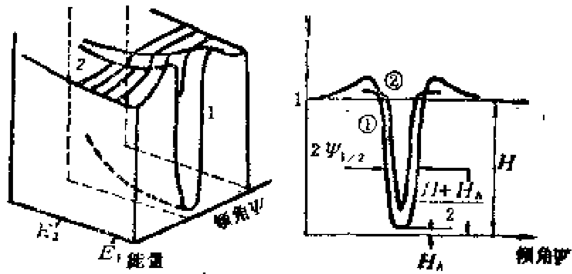


图 11.1.13 沟道谱的产额角分布

态. 逐步改变离子束与样品的相对取向，则可测得背散射产额的角分布图，如图 11. 1. 13 所示. 角分布呈凹坑状，在 $\Psi=0$ 时沟道粒子最多所以背散射产额最小，当离子束入射方向与晶轴取向角 Ψ 逐渐增大时，随机粒子增加，于是背散射产额增加，一直增大到比正常的随机产额还要大（曲线中的二个肩部 b）然后趋向随机值 c，肩部极大值出现的原因还不很清楚，有人认为它是由于入射离子的入射角稍大于 Ψ_c 时，它们的运动不稳定，此时发生的多次碰撞是相关的，它所作用的原子数比它在无规固体内运动同样距离所作用的原子数还多，所以背散射产额增加.

进行角分布测量时单道分析器的能量上下阈值决定了角分布曲线所对应的试样深度. 图 11. 1. 13 中曲线①是近表面处的背散射产额. 曲线②是某一深度 x 处背散射产额的角分布. 角分布曲线的产额一般都相对于随机谱进行归一化处理.

（2）特征参数——半角宽 $\Psi_{1/2}$ 和最小产额 χ_{min}

设 H 和 H_A 分别为近表面处随机和沟道谱的高度（见图 11. 1. 13），定义最小产额 χ_{min} 为

$$\chi_{min}=H_A/H. \tag{11.1.23}$$

半角宽 $\Psi_{1/2}$ 的定义已在图 11. 1. 13 上清楚表明了. $\Psi_{1/2}$ 和 χ_{min} 是表征离子在晶体中运动的两个重要参数. 它们都与入射离子的种类、能量及晶体的性质、结构有关. 半角宽 $\Psi_{1/2}$ 有时也称为临界角 Ψ_c.

J. Lindhard 在经典力学的基础上，考虑小角度散射和横向连续势近似，证明了对于 MeV 能量的低原子序数的粒子 $\Psi_{1/2}$ 可由下式计算:

$$\Psi_{1/2}=\alpha\Psi_1,$$
$$\Psi_1=(2Z_1Z_2e^2/Ed)^{1/2}, \tag{11.1.24}$$

其中 Z_1 和 Z_2 为入射离子和靶原子的原子序数，E 为入射离子的能量，d 为原子列上原子间距. α 是一常数，它是晶格热振动的均方振幅 u 和原子的汤姆孙-费密屏蔽半径 a 有关. α 的值一般在 0.5～1.3 之间.

最小产额 χ_{min} 一般可用下列经验公式进行计算:

$$\chi_{min}=18.8\,Ndu^2\sqrt{(1+\eta^{-2})},$$
$$\eta=126u/\Psi_{\frac{1}{2}}d.$$

由于 χ_{min} 的测量值与表面制备条件关系很大，所以实验数值的离散性较大.

对于低指数晶向，一般归一化最小产额为 3×10^{-2}，半高宽 $\Psi_{1/2}$ 约为 0.4°～1.2°.

沟道方向的背散射谱在表面能量处有一峰值，这是由于表面原子散射的结果. 表面层原子是能被离子束"看见"的，所以一般说来当样品温度为 0°K 时表面峰的面积应与试样的原子密度有关，在 $T\neq0$°K 时，由于点阵原子的热运动，表面层以下的原子也对表面峰有贡献，有时它们的作用甚至大于表面层原子. 比如在 20°C 时硅的表面有 4 个原子层，均对表面峰有贡献.

对于沿晶面的平面沟道效应，基本上与轴向沟道是类似的. 由于它的应用不如轴向沟道广泛，这里不再赘述.

（3）退道截面

入射离子束中的沟道粒子进入沟道后由于靶原子的热振动、晶体的缺陷和杂质等的影响，有部分离子在碰撞后偏转会大于临界角$\Psi_{1/2}$，这部分离子就离开沟道成为随机束，这种现象称为退道. 随着离子进入试样的深度增加，退道离子数逐渐增多，所以在背散射沟道谱中可以看到随着散射离子的能量减少(深度增加)，背散射产额上升. 入射离子的退道几率与束流发散度、试样表面状态及晶体内部缺陷等因素有关. 假设离子在晶体中受到的是库仑势的作用并且只考虑单次散射，则退道截面可用下式表示:

$$\sigma_D(\Psi_{1/2})=\int_{\Psi_{1/2}}^{\pi}\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)d\Omega=\pi Z_1^2Z_2^2e^4/E^2\Psi_{1/2}^2. \qquad (11.1.25)$$

例如1 MeV的He^+入射在20 nm厚的锗膜上，则退道几率$P=\sigma_D Nt\approx0.1$. 即有10%的He^+转化为随机粒子.

2. 实验仪器和方法

进行沟道效应实验所需的仪器基本上与背散射实验相同，只是在沟道实验中必须精密地调整晶体试样与入射束之间的相对取向，所以试样必须置放在精密定角仪上. 一般轴向沟道的临界角只有1°左右，所以定角仪的精度应小于0.05°. 定角仪正反转动时螺距差要小，为使转轴与入射束相交于靶面上的一点，事先需用激光束来校正试样架的位置. 另外由于束流发散度对结果的影响很大，所以一般要求束散不大于0.02°.

沟道实验一般是测量背散射产额的变化，有时也测X射线发射强度或核反应产物. 实验过程中入射束流不能太强，以免引起样品损伤，靶室的真空度尽可能高，防止样品表面的沾污.

为了进行沟道实验首先要使晶体中的某一晶轴或晶面方向与入射束流的方向一致，这个过程称为定向. 定向工作完成后，一般还需分别测出沟道谱和随机谱以便进行对比和分析. 在单晶试样上测定随机谱的方法是将晶轴偏离束流4～5°，然后将样品绕其法线不停地旋转，同时测量背散射产额. 在测定沟道谱和随机谱时，系统应处于脉冲高度分析模式.

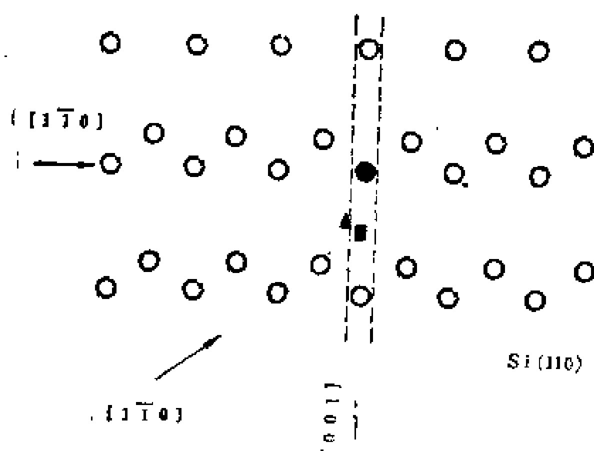
3. 沟道效应的应用

利用离子沟道效应可以进行杂质原子定位、晶格损伤度测定以及固体表面和界面结构研究等工作.

(1) 杂质原子定位

晶体中杂质原子可以处在晶体格点成为替代杂质，也可以处于间隙位置. 杂质原子的位置对晶体的电学、光学等物理性质影响很大. 所以确定杂质原子在晶格中的位置是固体研究的一个重要方面. 利用沟道效应可以对晶体中杂质原子的位置进行直接测定，其定位精度可达0.1～0.2 Å.

利用沟道效应测定杂质原子位置的原理很简单. 间隙原子和替代原子与离子的碰撞几率在晶体相对于束流方向的角度不同时是不同的. 所以，在几个不同的晶轴方向上测量晶体的沟道谱并进行分析比较，就可以确定杂质原子在晶体中的位置. 下面以金刚石结构的单晶硅为例具体说明杂质原子的沟道定位. 图11.1.14表示出硅的(110)面上原子的排列. 空心圆表示硅原子. 杂质原子的位置可以处于硅原子的正常位置(用实心圆表示)上，也可以处于四面体间隙(实



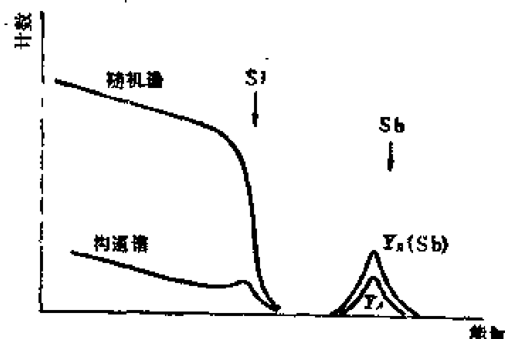


图 11.1.14 杂质原子的沟道定位

○ 格点上的硅原子

● 替代杂质

▮ 四面体间隙

▲ 六角间隙

图 11.1.15 Sb 注入后硅的背散射能谱

心方形)，此外还可能处于六角间隙(实心三角形)．由图可以看到：处于代位的杂质原子，当入射束沿⟨100⟩、⟨110⟩和⟨111⟩方向入射时它都不会被入射离子所"看见"(发生近距相互作用)．位于六角间隙的杂质原子则与上述三个方向入射的离子都能发生散射或激发．而对于处于四面体间隙的原子，当入射离子沿⟨100⟩和⟨111⟩方向入射时，这些杂质原子被原子列上的硅原子遮蔽而不能与入射离子发生作用．但它却"曝露"于沿⟨110⟩方向入射的离子束．所以由随机谱和各晶向的对准谱的特点可以确定杂质原子在晶格中的位置．

例如 40 keV 的锑注入硅单晶中，测量该样品的背散射随机谱和⟨110⟩方向对准谱，结果如图 11.1.15 所示．由 Si 的随机谱和沟道谱可以求出最小产额 χ_{min}，则$(1-\chi_{min})$为沟道束占全部入射束的百分比．设处于替代位置或⟨110⟩方向原子列上的空隙处的锑原子百分数为 F_s，在能谱图上锑峰在二种情况下面积为 Y_R(Sb)和 Y_A，则 Y_R 表示锑原子的总数，而计数 Y_A 来自下列三种情况．

① 处于间隙位置的锑原子与沟道束相互作用，用$(1-F_s)(1-\chi_{min})\cdot Y_R$ 表示；

② 处于间隙位置的锑原子与随机束相互作用，即 $\chi_{min}(1-F_s)Y_R$；

③ 随机束与替代位的锑原子或处于⟨110⟩方向的原子列上的锑原子作用，即 $\chi_{min}F_sY_R$．

所以，
$$Y_A=Y_R[(1-F_s)(1-\chi_{min})+\chi_{min}(1-F_s)+\chi_{min}F_s],$$

$$F_s=\frac{1-Y_A/Y_R}{1-\chi_{min}}. \tag{11.1.26}$$

同样，沿其它晶向进行类似实验后即可确定处于各种点阵位置的锑原子数．

(2) 晶体无序度的测定

由于各种原因，晶体中的原子不可能完全严格地处在晶体点阵的平衡位置上．这种对理想晶体的偏离程度可以利用沟道效应来测量和研究．这里所说的偏离是广义的，它包括晶体中的

点缺陷、位错、孪晶等等. 沟道效应不能区分偏离的种类，它只能测定总的偏离程度.

图 11.1.16 是一个经过离子注入处理后单晶试样的背散射谱. 由于离子注入引起晶体中原子运动，晶体出现损伤. 图中有三条谱线：随机谱、完整晶体的沟道谱及离子注入后晶体的沟道谱. 在最后一种情况下，由于原子偏离平衡位置，所以发生背散射的粒子数明显高于完整晶体的沟道谱，背散射产额的增加来自下列二方面：

① 沟道离子与发生位移的原子相互碰撞；

② 晶体中原子排列无序度增加使得退道效应增强，从而随机束份额增加，引起背散射产额增加.

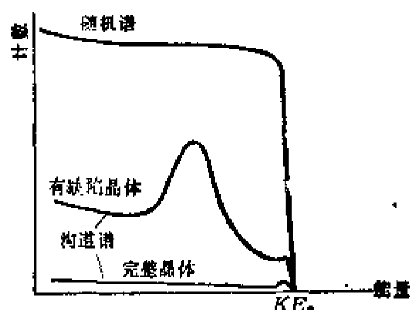


图 11.1.16 点阵无序度的影响

在损伤试样的沟道谱中有时存在一较宽的峰，它对应于损伤层的存在. 在损伤层宽峰后面，散射产额仍高于完整晶体相应的沟道谱，这是因为离子在经过损伤区时退道率大大增加而造成的.

沟道效应还可以用来研究固体的表面结构，如表面层原子的再构和弛豫等，读者可参阅参考书目[2].

应该指出，在试样很薄时，沟道效应不仅可以利用离子的背散射来进行研究，同样也可以利用离子透射来进行[8]. 透射沟道和常规的背散射沟道技术之间的主要区别在于：① 在透射沟道测量中，对表面峰强度没有本征的体贡献，因此在计算表面峰强度时不需要进行减法操作；② 透射沟道对于位移～0.7 Å 的位移原子也是灵敏的，而背散射沟道测量的灵敏度在～0.2 Å 就饱和了. 透射沟道用于界面和表面结构的研究.

11.1.3 带电粒子感生的 X 射线分析[6], [7]

1. 原理

带电粒子入射到试样上，使内层电子受激发而电离，在原子向基态跃迁的过程中它将放出特征 X 射线. 由试样发出的特征 X 射线谱可对试样进行定性和定量的成分分析. 在实际工作中，带电粒子可以是电子也可以是离子，前者已在电子显微术(第三章)中叙述了，本节主要讲述离子，尤其是质子所感生的 X 射线分析.

在高速质子轰击下，各个原子壳层发生电离的几率用电离截面 σ_i 来表示. σ_i 的理论计算相当复杂，在实际工作中一般用半经验公式来求电离截面 σ_i. 常采用如下公式：

$$\ln(\sigma_i u_i^2) = \sum_{n=0}^{5} b_n x^n \tag{11.1.27}$$

其中 $x = \ln(E_p/\lambda u_i)$，E_p 为质子能量，单位为电子伏特，u_i 是第 i 壳层电子结合能，λ 是质子与电子质量之比，b_n 是常数，它对于不同谱系是不同的，K 系和 L 系的 b_n 值见表 11.1.1 所示. 用上式求得的 σ_i 的单位是 10^{-14}cm^2. 例如用 1 MeV 的质子激发铬的 X 射线，K 层的电离截面为 100 靶.

表 11.1.1 K 系和 L 系的 b_n 值

谱线	b_0	b_1	b_2	b_3	b_4	b_5
K	2.047	-0.659×10^{-2}	-0.4745	0.0992	0.0461	0.61×10^{-2}
L	3.608	0.3712	-0.3697	-0.7859×10^{-4}	0.25×10^{-4}	0.0[illegible]26

质子感生的 X 射线分析又称质子荧光分析，它比电子感生的 X 射线分析灵敏度高，它的相对灵敏度可达百万分之一，待测元素绝对含量可低至 10^{-16} 克. 这是由于质子荧光分析本底小，谱的信噪比高. 用带电粒子去激发特征 X 射线发射时本底的来源是带电粒子的轫致辐射，而轫致辐射的强度是与带电粒子的质量成反比的，所以质子荧光分析的本底大大低于电子激发 X 射线本底.

2. 实验装置及仪器

质子荧光分析所需的加速器、靶室等与前述背散射分析是相同的，不同处仅在于信号探测系统. 现在常用的有波谱分析仪和能谱分析仪. 前者分析精度高但是速度慢. 后者能一次同时测定所有元素的谱线，与计算机联用使分析时间大大缩短，所以绝大部分实验室都采用能谱分析仪.

质子荧光分析时质子能量一般为 1～3 MeV，因为在此能量范围内质子激发 X 射线的产生截面比较大，所以灵敏度高，如果进一步提高能量则有可能引起核反应而使实验结果复杂化.

质子荧光分析也可以不用靶室而将样品放在大气中进行，这时质子束通过一个铍窗从加速器中引出. 能进行非真空分析是质子荧光分析技术的一大优点.

分析灵敏度高是质子荧光分析的主要优点所以在实验中必须注意各种实验条件对灵敏度的影响.

分析灵敏度受探测器的位置的影响，许多实验结果表明当探测器与入射质子束成 135° 时轫致辐射本底最小，灵敏度也最高.

对于薄膜试样来说，分析灵敏度还受衬底材料的影响. 选用原子序数低、纯度高、尽可能薄的材料作衬底可以减少实验本底，一般选用 10～100 μg/cm² 的碳膜或有机膜做薄膜试样的衬底.

分析灵敏度还随试样厚度增加而降低. 因为随着样品厚度的增加，X 射线轫致辐射本底增加，自吸收增加，质子因能量损失而处于能量最佳范围之外. 一般厚靶的分析灵敏度比薄靶低 1～2 个量级.

在进行质子荧光分析实验时一般选用束流强度为 1～100 nA. 束流过大会使样品局部过热，使试样中易挥发元素丢失，造成样品损伤；束流太小则会由于测量时间的延长将将系统的不稳定性引入实验结果从而产生误差. 一般质子荧光分析的相对灵敏度为 ppm 量级.

对质子荧光分析来说试样的制备是实验能否准确进行的关键之一. 试样的制备方法对不同的分析对象是不一样的，但总的说来对试样的要求是：成分均匀，有良好的导电性、导热性和耐辐

照性，能经得住较大束流的轰击.

3. 质子荧光分析的应用

质子荧光分析不仅可以应用于物理学等基础科学研究，而且还广泛应用于医学、生物学、环境保护、工农业生产等[6, 7].

有人做过这样的实验：将不锈钢试样在不同温度下退火 15 分钟，用 350 keV 质子进行质子荧光分析，测量表层铬和铁的含量之比，发现 700 K 以下退火时表面铬含量基本不变. 当退火温度升到 1200 K，表层含铬量由 19% 降至 6% 左右，从而证明高温下不锈钢防腐性能的降低是由于表层成分变化的结果.

质子荧光分析不仅可以用来确定样品中所含元素的成分和含量，在一定的条件下还可以用来研究元素在物质中所处的化学状态. 由于化学状态不同引起特征 X 射线能量的改变（化学位移）只有几个电子伏特，所以实验中不能用半导体 Si(Li) 探测器而需用高分辨率的晶体谱仪来测量. 利用化学位移现象可以获取元素化学状态的信息. 例如，硫可以形成多种价态的化合物，有时多种价态同时存在，可以通过化学位移的测定来了解硫在物质中的作用.

应该指出，离子束分析的内容远不止上述的背散射分析、沟道效应和质子荧光分析这三种技术. 它还包括核反应分析、离子前冲散射分析、质子微探针分析和二次离子质谱等等.

在核反应分析中，离子的能量高于靶核的势垒，入射离子与靶原子的核发生核反应，核反应的结果使靶 A 变为新核 B，并放出一定能量的 b 粒子或 α 射线. 这一过程可用下式表示：



$$a + A \longrightarrow b + B + Q, \qquad (11.1.28)$$

其中 Q 是反应能，上式常记为 A(a, b)B，如质子打在 ^{18}O 上，放出 α 粒子并生成 ^{15}N，可用 $^{18}O(p,\alpha)^{15}N$ 表示. 如果反应剩余核 B 是放射性核，那么测量它的半衰期和射线强度，即可确定被分析元素 A 的种类和数量，这就是带电粒子活化分析. 也可以直接测量发生核反应时的瞬间辐射 b 粒子或 γ 射线来确定被分析样品所含元素的种类、含量和深度分布. 核反应分析特别适合用于轻元素如氢、氧、碳、氮等的分析. 关于核反应分析具体方法请见参考书目[5].

总之，离子束分析是一种内容丰富，用途广泛的新技术，它尤其适用于表面、薄膜等的研究工作，利用离子束为工具的新技术还在不断发展，它们必将在固体物理研究领域中发挥更大的作用.

§ 11.2 正电子湮没谱

郁伟中

1930年狄喇克从理论上预言了正电子的存在和 1932 年安德森在实验中发现了正电子以后，正电子湮没方法首先在固体物理中得到了应用. 不过正电子湮没方法的飞速发展始于六十年代后期，随着仪器性质的改进、捕获模型的建立以及计算机程序的发展，正电子湮没方法的研究领域扩展到材料科学，特别是在微缺陷研究和相变研究中发挥了日益重大的作用.

11.2.1 固体中的正电子湮没

1. 正电子和正电子湮没

正电子(e^+)是电子的反粒子,它的质量和电子质量相等,带有单位正电荷.

当正电子和电子相遇时,正负电子对(以下简称为湮没对)会发生湮没而转变成 γ 光子,湮没前后能量、动量守恒. 根据发射光子数目的不同,主要分为三种湮没:单光子湮没、双光子湮没和三光子湮没,但发射两个 γ 光子的双光子湮没几率远大于其它两种湮没,因此在实验中主要利用双光子湮没.

在质心坐标系中,可认为湮没对的动量为零,因此双光子湮没的两个光子向相反方向运动,每个光子的能量为 $E_0=m_0c^2=0.511$ MeV. 但在实验室坐标系中,湮没对的动量一般不为零,这样两个光子运动的方向会偏离共直线(图 11.2.1),图中 $180°-\theta$ 是两个光子之间的夹角,p_T、p_L 分别为湮没对动量 p 在垂直于和平行于湮没光子发射方向上的动量分量. 由守恒定律得

$$\theta\approx p_T/m_0c, \tag{11.2.1}$$

其中 m_0 是电子静止质量,c 是光速.

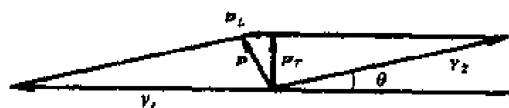


图 11.2.1 双光子湮没过程中的动量守恒的矢量图. p 是湮没对的动量,p_T,p_L 分别表示动量的横向和纵向分量.

湮没对的运动还会使湮没光子能量产生多普勒能移,这样两个光子的能量分别为

$$E_{1,2}=m_0c^2\pm\Delta E, \tag{11.2.2}$$

其中 ΔE 为多普勒能移,且

$$\Delta E=cp_L/2. \tag{11.2.3}$$

由于湮没时正电子的动量远小于电子的动量,所以湮没信息 θ 和 ΔE 主要反映了电子的动量分布.

正电子在样品中发生双光子湮没的几率 λ 和正电子所在处的电子密度 n_e 成正比:

$$\lambda=\pi r_0^2cn_e, \tag{11.2.4}$$

其中 r_0 是电子的经典半径,c 是光速. 湮没几率的倒数是正电子湮没寿命,因此测量正电子在各种物质中的湮没寿命,可以得到样品中有关电子密度的信息.

2. 正电子在固体中的分布

(1) 正电子的热化

正电子源通常是具有 β^+ 衰变的放射性同位素,最常用的有 ^{22}Na, ^{64}Cu 等. 从这两种源中放出的正电子能量为 MeV 量级. 当这种高能的正电子射入固体中后,首先在极短的时间(约 10^{-12} 秒)内通过电离碰撞、产生等离子体和电子-空穴对等损失其能量,最后通过声子散射与基体物质达到热平衡,热化后正电子的能量为 kT 量级(k 是玻耳兹曼常数),室温时 $kT\approx0.0258$eV,

这小于电子动能(约几个 eV),所以由湮没 γ 射线所携带出来的关于湮没对的动量信息主要反映了电子的动量信息.

(2) 正电子注入深度

高能正电子会注入试样内部并在其中湮没,所以注入深度是解释实验结果时所关心的问题之一. 正电子注入深度分布可用指数分布曲线来描述:

$$N(r)=N_0e^{-\alpha_+ r}, \tag{11.2.5}$$

其中$N(r)$是在深度 r 处的正电子数目;大多数材料对正电子的吸收系数 α_+ 有以下简单的经验公式:

$$\alpha_+=\frac{17\rho(\mathrm{gcm^{-3}})}{E^{1.43}(\mathrm{MeV})}[\mathrm{cm^{-1}}], \tag{11.2.6}$$

其中 ρ 是材料的质量密度,E 是入射正电子的最大能量,对 ^{22}Na 源为 0.545 MeV,对 ^{64}Cu 源为 0.650 MeV. 在实验中必须使试样足够厚,以保证正电子不会穿透试样而在试样外湮没. 金属试样的厚度通常为 0.3~1 mm,密度较低的聚合物材料通常为 1~2 mm.

(3) 正电子在固体中的扩散

热化后的正电子通常要经历一段时间才会和电子湮没,这段时间(即正电子寿命 τ) 的典型值在金属中约为 100 ps(1 ps$=10^{-12}$s) 或更大些. 在这段时间内正电子可以在固体中自由扩散. 湮没前的平均扩散长度 L 为:

$$L=\sqrt{6D_+\tau}, \tag{11.2.7}$$

其中 D_+ 是扩散常数,室温下的典型值为 0.1~1.0 cm^{2}s^{-1}. τ 是正电子寿命. 金属中 L 值约为几百 μm.

(4) 正电子在固体中的分布

正电子在试样中湮没区域和正电子的注入面积、注入深度和扩散等因素有关. 正电子注入面积的典型量级为 mm^2,而平均扩散长度只有几百 μm,所以正电子的宏观测试区域主要是由注入面积和注入深度所形成的体积,即约 Φ1mm$^2\times$(0.1~0.3 mm)的体积.

正电子在固体中的微观分布涉及正电子和离子实及电子间的相互作用. 由于正电子热动量几乎为零,而且是一种质量很轻的带正电荷的粒子,它将受到离子实强烈的排斥作用. 因此正电子在固体中主要处于各离子实之间的间隙位置并可以在其中自由扩散,这种正电子称为自由正电子. 在有缺陷固体中,正电子的微观分布还和捕获现象有关.

(5) 捕获现象

在含有点阵空位、位错核心区和空洞等的不完整晶格中,由于在这些空位型缺陷中缺少离子实,电子的再分布会在这些缺陷处造成负的静电势. 因此空位、位错和空洞这样的缺陷会强烈地吸引正电子,而使正电子处于被束缚状态,这种现象称为捕获现象.

处于自由态和捕获态的正电子都会和电子湮没,但由于缺陷处和完整点阵处电子的密度分布和动量分布有差异,两种湮没会含有不同的信息. 如若简单地把金属原子中外层电子称为价电子,较内层电子称为核心电子,则在空位型缺陷处,价电子和核心电子的密度都会下降,但核心电

子密度下降得更快．因此会引起正电子在缺陷处总的湮没几率的下降，同时会引起正电子和价电子、核心电子湮没比例的变化，即正电子更多地和价电子湮没．这些变化将在后面讨论．

捕获现象是用正电子湮没方法研究缺陷的基础，缺陷对正电子的吸引使正电子能灵敏地探测到缺陷．

11.2.2 基本实验方法

如上所述，在正电子湮没时，电子动量分量会使两个 γ 光子产生偏角 θ 和多普勒能移，同时湮没寿命反映了电子密度信息．所以依据所测量信息的不同，正电子湮没实验方法主要分成 2γ 湮没角关联测量、湮没 γ 射线多普勒增宽能谱和正电子湮没寿命谱三种方法．

1．正电子湮没寿命谱测量

（1）寿命谱仪工作原理

正电子湮没寿命谱仪测量湮没前正电子在试样中所生存的时间．正电子源 ^{22}Na 在放出一个正电子的同时发射出一个能量为 1.28 MeV 的 γ 光子，因此可以把这个 γ 光子的出现看作产生正电子的时间零点信号．正电子进入试样后经过一定时间 Δt 和电子湮没，放出两个能量约为 0.511 MeV 的 γ 光子，测量 1.28 MeV γ 光子和 0.511 MeV γ 光子之间的时间间隔 Δt，就可得到湮没前正电子寿命（见图 11.2.2）．除了通常的快-慢符合寿命谱仪外[6]，图 11.2.3 是一种

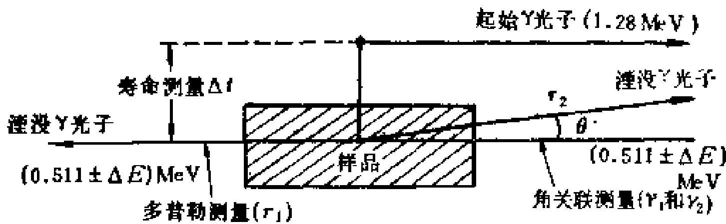


图 11.2.2　三种实验方法示意图，测量 1.28MeV 和 0.511MeV γ 光子之间的时间差为正电子湮没寿命谱测量，测量两个湮没 γ 光子之间的角度分布为角关联测量，测量湮没 γ 光子的多普勒能移为多普勒增宽能谱测量

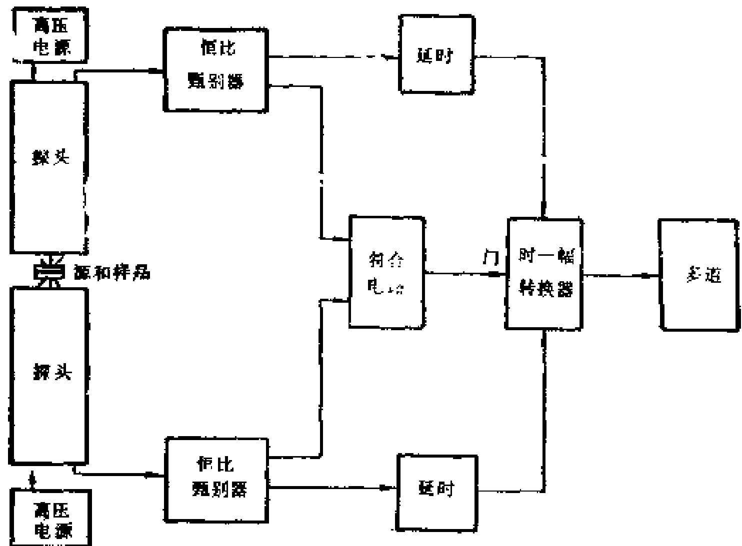


图 11.2.3　正电子湮没寿命谱仪方框图（快-快符合）

新型的快-快符合寿命谱仪．探头由塑料闪烁体和光电倍增管组成，不同能量的 γ 光子在探头中会产生不同高度的电脉冲．调整两个甄别器的能量阈，使起始道中甄别器只接受由 1.28MeVγ 光子所产生的脉冲，终止道中甄别器只接受由 0.511 MeV γ 光子所产生的脉冲．每个甄别器同时输出两路信号，一路进入符合电路，符合电路的作用是尽量保证起始、终止道中两个脉冲反映同一湮没事件．另一路经适当延时进入时间-脉冲幅度转换器，在这里，起始、终止两个脉冲的时间差将正比地转换成脉冲高度，在多道分析器中再将不同高度的脉冲（即不同长短的正电子寿命）分别计入不同的道，在测量到足湮多（如 10^6 个）湮没事件后，所得谱形如图 11.2.4.

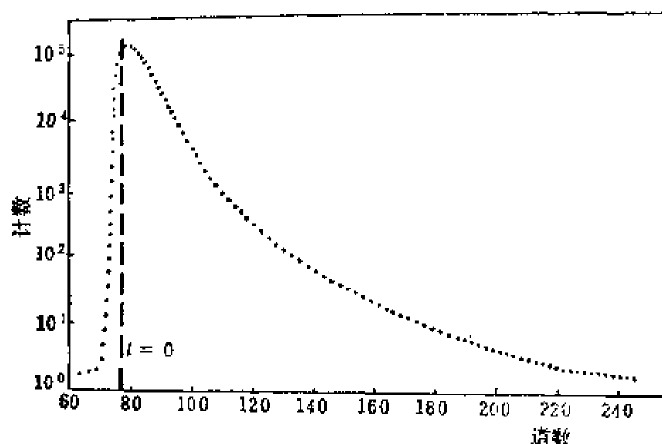


图 11.2.4　寿命谱曲线示意图

（2）捕获模型

如图(11.2.4)中所示，实测寿命谱曲线在扣除本底和仪器分辨函数的影响后可看作一个或几个指数衰减函数的叠加，因此正电子在试样中湮没可用捕获模型来描述．在捕获模型中，人们简单地把试样中电子密度分成有限的几种，如当试样中只包含一类缺陷时，电子密度简单地分成完整点阵部位的电子密度和缺陷部位电子密度两部分，正电子只有两种态：自由态和捕获态．设两种态上的正电子数目分别为 n_f 和 n_d，并各自以湮没率 λ_f 和 λ_d 作指数衰减，则下列方程成立：

$$\begin{cases}\dfrac{dn_f(t)}{dt}=-\lambda_f n_f(t)-\kappa n_f(t)+\gamma n_d(t)\\[2mm]\dfrac{dn_d(t)}{dt}=-\lambda_d n_d(t)+\kappa n_f(t)-\gamma nd(t)\end{cases}\tag{11.2.8}$$

这里 κ 是缺陷对正电子的捕获率，γ 是正电子从捕获态变成自由态的逃逸率．通常可假设：

$$\kappa=\mu c_d,\tag{11.2.9}$$

这是 μ 是缺陷对正电子的比捕获率，可以认为是某一常数，c_d 是缺陷浓度．

任何单位时刻湮没掉的正电子数是两个态上湮没掉的正电子数之和：

$$\begin{aligned}S(t)&=\lambda_f n_f(t)+\lambda_d n_d(t)\\&=I_1e^{-t/\tau_1}+I_2e^{-t/\tau_2}.\end{aligned}\tag{11.2.10}$$

从中可以看出，实测寿命谱可看作两个互相独立的表观谱成分的叠加，这里 τ_1, τ_2 是两个表观谱成分的寿命，它们有各自的相对强度 I_1, I_2. 对于实测寿命谱，τ_1, τ_2, I_1, I_2 可通过计算机作指数曲线拟合而求得.

由于电子密度不同，正电子在不同体积的空位团中的寿命会有不同的值. 文献[9]从理论上研究了铝和钼中空位团体积和寿命值之间的关系(见图 11.2.5) 并在实验中得到验证. 于是根据寿命值大小可推测出缺陷体积. 通常有以下近似关系:

$$\tau_f < \tau_{1v} \approx \tau_D < \tau_{2v} < \tau_g \approx \tau_{void} \leqslant \tau_s,$$

上面各符号依次表示正电子位于自由态、单空位、位错、双空位、晶界、微空洞、样品表面等各处时的湮没寿命.

从相对强度 I 或捕获率 κ 的变化中可近似反映出缺陷浓度的相对变化.

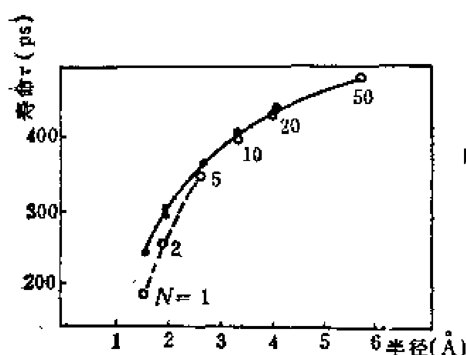


图 11.2.5 铝和钼的微空洞中正电子寿命与空洞半径 R 的关系. N 是空洞中包含空位的数目.

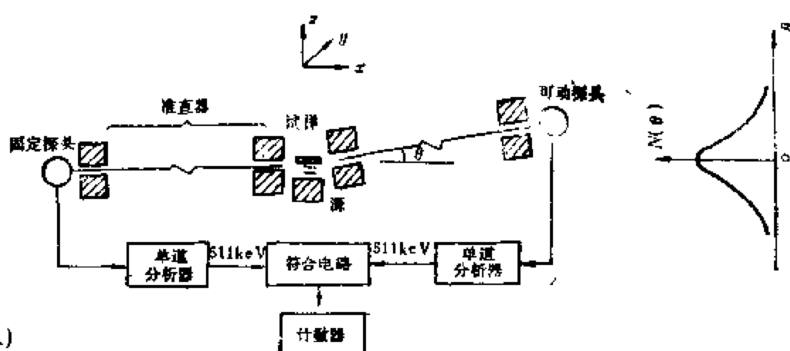


图 11.2.6 长缝几何型角关联装置示意图及实验曲线.

2. 2γ 湮没角关联测量

实验中常用的所谓一维长缝几何型角关联装置实际上就是能在不同 θ 偏角下测量"符合" γ 计数的装置. 图 11.2.6 表示这种装置的原理及一般实验结果. 在这种装置中，以样品为轴心，两侧各放一个 NaI(Tl) 闪烁探测器(探头)，在探测器的前方各放置一个具有长窄缝的铅准直器，准直器的缝宽决定着仪器的角度分辨率，一般使角度分辨率小于 1 mrad(毫弧度). 单道分析器调到对应于 0.511 MeV 光子的状况，符合电路的作用是使两个探测器只有在测到由同一个湮没对放出的两个 0.511 MeV γ 光子时计数器才计数. 两个探测器中一个固定不动，另一个连同前面的准直器由转臂带动绕试样转动，并在不同 θ 角下记录符合记数. 由于湮没对的动量远小于湮没光子的动量，由式(11.2.1)中可以看到，造成的偏角 θ 很小，通常在十几个毫弧度以内，为了保证必要的仪器角度分辨率，转臂长度(探测器到试样之间的距离)通常有好几米，并且铅准直缝开得很窄，因此湮没辐射到达探头的比例很小，为了保证必要的数据统计精度，要用很长的测量时间(测量一条曲线需数天)，并要用很强(50 mCi～1 Ci)的放射源.

按照准直器的形状，这种装置称为长缝几何型，它既不能区分 Y 方向的角度偏离，也不能区分 X 方向的多普勒能移，因此计数率是:

$$N(\theta)=A\int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{d}p_x\mathrm{d}p_y\rho(p_x,p_y m_0 c\theta),\tag{11.2.11}$$

其中 A 是常数，ρ 是湮没前试样中湮没对的动量分布．忽略热化正电子动量，则在 $\theta\sim\theta+\mathrm{d}\theta$ 区间内符合计数 $N(\theta)$ 正比于 Z 方向动量分量在 $p_z\sim p_z+\mathrm{d}p_z$($p_z=m_0c\theta$ 之间的电子态数目，即正于动量空间内 $p_z\sim p_z+\mathrm{d}p_z$ 之间的比相空间的体积(单位相空间体积内状态数是常数)．许多纯金属的传导电子可作为自由电子气处理，这时它们具有球形费密面，在温度不太高时积分范围限于球内，如图 11.2.7 所示，p_z 和 $p_z+\mathrm{d}p_z$ 之间的体积是 $\pi(p_F^2-p_z^2)$，这里 p_F 是金属的费密动量，即费密球半径，则

$$\int N(\theta)\mathrm{d}\theta=\int A\pi(p_F^2-p_z^2)\mathrm{d}p_z.\tag{11.2.12}$$

由于

$$\begin{cases}\theta_F=p_F/m_0c\\ \theta=p_z/m_0c\end{cases}\tag{11.2.13}$$

则纯金属中和自由电子湮没的角关联曲线具有以下形式：

$$N(\theta)=\begin{cases}N_0\left[1-\left(\dfrac{\theta}{\theta_F}\right)^2\right] & |\theta|<\theta_F\\ 0 & |\theta|\geqslant\theta_F\end{cases}\tag{11.2.14}$$

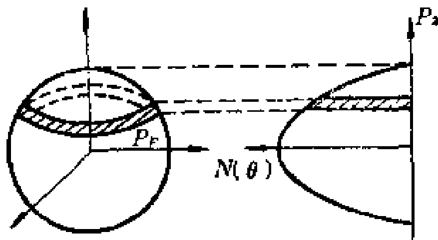


图 11.2.7　自由电子气湮没所对应的一维角关联曲线，(a)费密球，(b)角关联曲线 $N(\theta)$(抛物线)

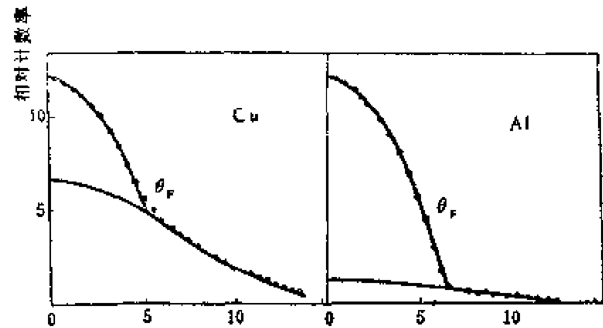


图 11.2.8　金属(铝和铜)中典型的角关联曲线，抛物线部分是自由电子湮没造成的，而高斯部分是由芯电子湮没造成的

其中 N_0 是常数．这是一个抛物线函数，此时角关联曲线的最大宽度只有 θ_F 的两倍．但实际上在大于 θ_F 的地方仍可测到计数，这是由于正电子与动量较大的内层核心电子湮没，使得 γ 射线的偏角能够大于 θ_F．图 11.2.8 为金属中实测的角关联曲线．通常把这种角关联曲线近似看成由两条曲线叠加而成，即与自由电子湮没形成的抛物线分布和与芯电子湮没形成较宽的高斯分布：

$$N(\theta)=N_v(\theta)-N_c(\theta)-2\pi A(\theta_F^2-\theta^2)f(\theta_F-|\theta|)-B\exp(-\theta^2/\sigma)\tag{11.2.15}$$

其中 A,B 是归一化常数，且

$$f(\theta_F-|\theta|)=\begin{cases}1 & |\theta|<\theta_F\\ 0 & |\theta|\geqslant\theta_F\end{cases}\tag{11.2.16}$$

当正电子被缺陷捕获以后，正电子接触高动量的芯电子的机会少了，于是高斯成分的贡献减小，而抛物线成分的贡献增大，角关联曲线小动量部位上升，而高动量部位下降，为了便于描述这

种变化，通常引入归一化峰顶计数 $N(0)$ 参数，即在 $\theta=0$ 附近的计数与整个角关联曲线中总计数的比值．显然，缺陷越多，则峰顶计数 $N(0)$ 越大．

3. 多普勒增宽谱测量

多普勒增宽谱仪实际上就是一台 γ 能谱分析仪，主要由 Ge(Li) 探头或高纯锗探头、放大器和多道分析器三部分组成．不同能量的 γ 光子在探头中产生不同高度的脉冲，经放大后分别记录在多道分析器中不同的道上．

若探头位于 X 的正方向，电子动量 $\boldsymbol{p}$ 方向也在 X 方向，忽略热正电子的动量，湮没对的动量主要反映电子动量，由于多普勒效应，两个湮没 γ 光子的能量不相等，设沿 $\boldsymbol{p}$ 方向的 γ 光子的能量为 $h\nu$，相反方向的 γ 光子能量为 $h\nu'$，根据能量和动量守恒，下式成立：

$$\begin{cases}2m_0c^2=h\nu+h\nu'\\ p=h\nu/c-h\nu'/c,\end{cases}\tag{11.2.17}$$

其中 m_0 是电子静止质量，c 是光速．解之得：

$$\begin{cases}h\nu=m_0c^2+\dfrac{1}{2}pc=E_0+\Delta E\\ h\nu'=m_0c^2-\dfrac{1}{2}pc=E_0-\Delta E\end{cases}\tag{11.2.18}$$

其中 $E_0=0.511\mathrm{MeV}$，$\Delta E=\dfrac{1}{2}pc=\dfrac{1}{2}c\sqrt{2m_0E_e}$，$E_e$ 是电子动量．

实际电子运动可以自由取向，但动量分量 p_x 会造成多普勒能移．和角关联曲线类似，当样品中空位型缺陷增多时，正电子和外层电子的湮没几率增加，可以预料到多普勒能移会变小，而总面积归一化后的多普勒曲线会变"瘦"（见图 11.2.9），为了定量描述这些变化，在实验中通常引入所谓"线形参数"，适当定义曲线的峰和两翼部位的面积 A，B，C，则 H，W，S 参数为：

$$\begin{cases}H=\dfrac{A}{\Delta}\\ W=\dfrac{(B+C)}{\Delta}\\ S=\dfrac{1}{B+C},\end{cases}\tag{11.2.19}$$

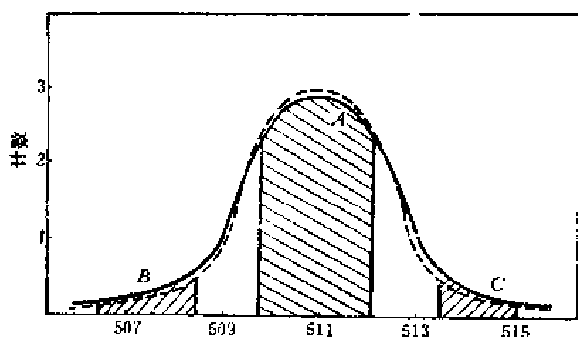


图 11.2.9 多普勒增宽曲线中线形参数定义示意图，虚线表示试样中缺陷增多后的多普勒增宽曲线．

其中Δ为曲线下的总面积. 显然缺陷增多、曲线变"瘦"会造成 H, S 参数增大而翼参数 W 减小.

11.2.3 正电子湮没领域中若干新技术

除了上述三种基本实验方法外,近年来一些新的正电子湮没技术已得到发展,使正电子研究领域得以扩展,下面介绍主要的两种.

1. 二维角关联装置

一维长缝几何型角关联装置未能分辨 Y 方向上的信息,而仅仅测量 p 的一个分量 p_z(图 11.2.6),若用点缝或用 $m\times n$ 个小探测器所组成的方阵代替原来的长缝,则可以同时在 Z 和 Y 方向上测不同偏角 θ 和 φ 下的符合计数,计数率为

$$N(\varphi,\theta)=A\int_{-\infty}^{\infty}\rho(p_x,m_0c\varphi,m_0c\theta)\mathrm{d}p_x, \tag{11.2.20}$$

其中 A 是常数. 由于测量信息中同时包含了 p_y 和 p_z 的信息,实验结果不再是一条曲线而是一个立体的曲面. 二维角关联方法可以测量金属和合金中各向异性的三维动量分布,如Li单晶. 理论计算表明费密面各向异性,但不同理论计算之间有差异, 用二维角关联方法高精度测定了L的费密面[10],同时也推动了理论计算的发展.

2. 低能正电子束装置

正电子的注入深度取决于它的能量,具有MeV量级的正电子注入深度约为几百μm, 所以上叙三种基本实验技术无法应用于表面或表层研究. 利用某些金属和单晶具有负的正电子功函数,入射的高能正电子在这些材料中热化后会有部分低能正电子放射出来,再通过电场磁场引导注入样品,使注入深度只有几十nm甚至更浅, 这样由低能正电子湮没所携带的信息只反映样品表层的性质.

低能正电子束在研究正电子-分子散射截面、正电子素(一种由正电子-电子组成的类氢原子)的精细结构等原子物理实验中也得到了应用[11].

低能正电子衍射也有其潜在的应用. 和低能电子相比,正电子和固体的作用比较简单,所以低能正电子衍射可望比低能电子衍射得到更有意义的信息[4].

11.2.4 正电子湮没方法在金属和固体物理中的应用举例

由于正电子湮没方法对样品材料的种类几乎没有什么限制,样品可以是金属、半导体, 也可以是绝缘体化合物或高分子材料;可以是固体,也可以是液体或气体; 可以是单晶, 也可以是多晶、非晶或液晶,因此它的研究课题极其广泛,如研究金属材料因形变、疲劳、淬火、辐照、掺杂、氢损伤等引起的空位、位错、空位团等缺陷变化以及它们的退火效应;研究材料的各种相变过程,如沉淀现象、马氏体相变、非晶态中晶化过程和结构弛豫过程等[12]. 用角关联方法可精确地测定费米面的形状[11]. 另外用正电子湮没方法还可研究半导体中掺杂效应和硅氢键、高分子聚合物中结晶度和玻璃态转变、离子化合物中色心和掺杂缺陷等等. 在众多的文献中我们只能略举几

例来了解正电子湮没技术的应用.

1. 空位形成能的测定

统计热力学证明,处于热平衡态的单空位浓度可写为:

$$C_v = A\exp(-E_v^F/kT), \tag{11.2.21}$$

其中 A 近似为常数,E_v^F是空位形成能,k 是波耳兹曼常数,T 是绝对温度.

正电子平均寿命定义为正电子从源中发射出后,到在试样中湮没所经历的平均时间,即

$$\bar{\tau} = \frac{1}{N_0}\int_0^\infty tS(t)\mathrm{d}t. \tag{11.2.22}$$

根据捕获模型,

$$\bar{\tau} = \tau_f \frac{1+\mu C_v \tau_v}{1+\mu C_v \tau f}, \tag{11.2.23}$$

其中 τ_f 是自由态湮没的正电子寿命,τ_v 是捕获于单空位的正电子寿命,C_v 是单空位浓度, μ 是单位浓度的空位对正电子的捕获率. 将上式改写成

$$C_v = \frac{\bar{\tau} - \tau_f}{\tau_v - \bar{\tau}} \cdot \frac{1}{\mu \tau_f}, \tag{11.2.24}$$

把式(11.2.21)代入并取对数,即得

$$\ln\left(\frac{\bar{\tau} - \tau_f}{\tau_v - \bar{\tau}}\right) = -\frac{E_v^F}{kT} + \text{常数}. \tag{11.2.25}$$

子是从低温到接近熔点温度,在不同温度下测量 $\bar{\tau}$ 可求出 E_v^F, 测量精度一般可达±0.05eV. 对于多普勒增宽 S 参数和角关联 $N(0)$ 参数,也有类似式(11.2.25)的关系可求 E_v^F.

2. 半导体中缺陷和掺杂的研究

半导体材料的微观缺陷和掺杂对半导体器件生产有十分重要的影响. 实验证明,在 Si 等元素半导体中,掺入 P,B 等杂质对正电子实验参数没有影响,但在许多化合物半导体中,掺杂对正电子实验参数有影响. 具体应用有半导体材料中悬挂键研究等. 悬挂键对正电子有捕获效应,正电子在悬挂键处湮没有较长的寿命. 正电子研究表明含氢非晶硅中包含着大量悬挂键, 而 F 元素的引入可以减少悬挂键[13]. 又如在 $GeSe_4$ 硫族玻璃半导体中, 掺 Ga 后由于 Se 对 Ga 的亲合性强,会形成 Ga_2Se_3 夹杂物,而部分 Se 以悬挂键形式出现于这些夹杂物界面. 正电子实验表明,掺 0.1at%左右的 Ga 就可以使夹杂物形成和长大,从而使悬挂键数目增加. 实际上,在掺 0.01at%Ga 后正电子实验参数已发生变化,因此在某些方面, 正电子方法比电镜、X 光实验更灵敏[14].

3. 液晶中相变的研究

在发生相变时, 材料的电子密度或电子动量密度会发生变化, 材料中的缺陷密度也可能发生变化, 这些都会在正电子湮没信息中得到反映.

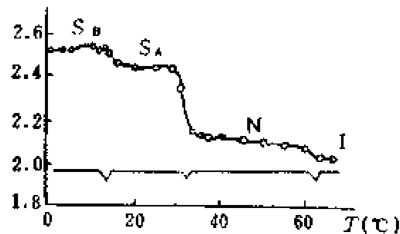


图 11.2.10 7-PCH/5.06 混合液晶中正电子寿命 τ_2 随温度的关系

图 11.2.10 是在变温条件下某种液晶(7-PCH/5.06)的正电子测量结果,从中可以很好地测

出近晶相 $B \rightleftharpoons$ 近晶相 $A \rightleftharpoons$ 向列相 $\rightleftharpoons$ 各向同性相的相变温度分别为 13, 34, 63.5℃[15].

以上简单介绍了正电子湮没谱学中的基本实验方法. 可以看到, 正电子湮没实验有许多优点,如所研究材料种类广泛,可测量电子动量分布和电子密度分布,可灵敏探测材料相变,可探测原子量级尺度的微缺陷和可作低缺陷浓度(10^{-7} 量级)检测等, 但也存在一些缺点, 如非形貌分析、数据处理和解释往往比较困难等.

§11.3 穆斯堡尔谱

张秀芳 瞿振元

1957 年 R. 穆斯堡尔在实验中发现: 固体中的某些放射性原子核有一定的几率能够无反冲地发射 γ 射线, γ 光子携带了全部的核跃迁能量. 而处于基态的固体中的同种核对前者发射的 γ 射线也有一定的几率能够无反冲地共振吸收. 这种原子核无反冲地发射或共振吸收 γ 射线的现象后来就称之为穆斯堡尔效应.

由穆斯堡尔效应得到的穆斯堡尔谱线宽 Γ 与核激发态平均寿命所决定的自然线宽 Γ_H 在同一量级, 因而具有极高的能量分辨率. 以 ^{57}Fe 核 14.4 keV 的跃迁为例, 自然线宽 Γ_H 为 4.6×10^{-9}eV, 能量分辨率约为 10^{-13} 的量级 (原子发射和吸收光谱的能量分辨率在理想情况下可达 10^{-8} 的量级), 因此它是研究固体中超精细相互作用的有效手段. 目前已广泛地应用于物理学、化学、材料科学、物理冶金学、生物学和医学、地质学、矿物学和考古学等许多领域,发展成为一门独立的波谱学——穆斯堡尔谱学.

11.3.1 基本原理

一个激发态的原子退激时,发射一个一定能量的光子, 该光子遇到处于基态的同种原子时,有可能被其共振吸收,这就是原子光谱中的共振吸收现象.

在原子核系统中,可否观察到与此类似的涉及 γ 光子的共振吸收现象呢?

1. 静止的自由核的跃迁过程

设一个静止的、质量为M的不受外力作用的自由核处于能量为 E_e 的激发态, 在它退激到能量为 E_g 的基态时,发射出能量为 E_γ 的 γ 光子. 由系统动量守恒可知,发射 γ 光子时,该核将受到反冲,在非相对论近似下,根据系统的能量和动量守恒可得

$$E_\gamma = E_0 - E_R, \tag{11.3.1}$$

$$E_R = \frac{E_\gamma^2}{2Mc^2} \approx \frac{E_0^2}{2Mc^2}; \tag{11.3.2}$$

上二式中,

$$E_0 = E_e - E_g, \tag{11.3.3}$$

E_R 为核反冲所获得的能量,简称核反冲能,c 为光速,E_γ 为所发射的 γ 光子的能量. 可以看到,由于核的反冲,γ 光子的能量 E_γ 比核跃迁能 E_0 减少了 E_R. 以 ^{57}Fe 为例,E_0 为 14.4keV,E_R 约 0.002eV. 因此发射谱线的中心位置由于核的反冲相对于 E_0 红移了 E_R(图 11.3.1).

同样，处于基态的原子核吸收 γ 光子时，由于核前冲，吸收谱线的中心将移到 E_0+E_R.

由图 11.3.1 可知，发射谱线和吸收谱线相距 $2E_R$. 由于 E_R 远大于自然线宽 Γ_H，发射谱线和吸收谱线没有交叠，因而自由核观察不到 γ 射线的共振吸收.

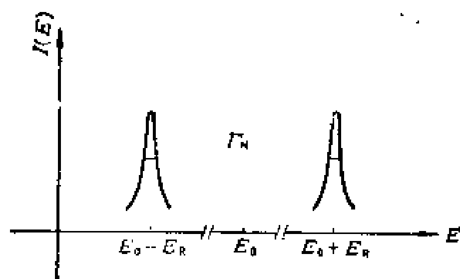


图 11.3.1 自由核的发射谱线和吸收谱线相距 $2E_R$，Γ_H 为谱线自然线宽

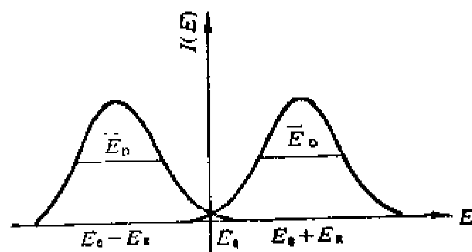


图 11.3.2 大量的自由核由于热运动导致发射谱线和吸收谱线展宽为 $\bar{E}_D$

2. 运动的自由核的跃迁 谱线的多普勒展宽

考虑速度为 v 的自由核发射 γ 光子的情况. 根据系统能量和动量守恒可得

$$E_\gamma=E_0-E_R+E_D, \tag{11.3.4}$$

$$E_D=E_\gamma\cdot\frac{v}{c}\cos\theta\approx E_0\cdot\frac{v}{c}\cos\theta, \tag{11.3.5}$$

E_γ，E_0 和 E_R 分别为发射的 γ 光子的能量、核跃迁能和反冲能，E_R 和 E_0 如式(11.3.2)及式(11.3.3)所示. E_D 称为多普勒能量，θ 为核运动速度 v 与 γ 光子出射方向间的夹角. 这种由于发射核(或吸收核)运动所导致的发射(或吸收)的光子能量改变的现象就是多普勒效应.

大量的激发态核所组成的系统在有限温度下由于核的热运动发射谱线将被大大增宽，此时线宽 $\bar{E}_D$ 差不多与 E_R 在相同量级或稍大. 由于同样的原因，大量的处于基态的核系统的吸收谱线也将展宽为 $\bar{E}_D$ (图 11.3.2). 展宽了的发射谱线和吸收谱线虽然仍相距 $2E_R$，但由于谱线宽度大大增加，有可能产生部分交叠(见图 11.3.2).

原子系统跃迁能量低(约若干 eV)，E_R 小，发射谱线与吸收谱线基本重合，故易于观察到共振吸收现象，共振吸收谱线线宽与 $\bar{E}_D$ 为相同量级. 而原子核系统跃迁能量高 (约 10^4 eV 的量级)，E_R 大，发射谱线与吸收谱线很难重叠，故不易观察到核系统的共振吸收.

3. 穆斯堡尔效应

设想将发射核和吸收核均牢牢地固定在固体中，在它们发射(或吸收) γ 光子的过程中，由于核受周围近邻原子的束缚，因而不能自由地反冲. 可粗略地认为：参加反冲的将不是单个的核，而是整块固体. 由式(11.3.2)可知，由于质量 M 增加了许多个数量级，反冲能量 E_R 近似为 0，发射(或吸收) γ 光子的能量近似为核跃迁能 E_0，发射谱和吸收谱基本重合，从而能产生共振吸收，而共振吸收谱线宽度也接近自然线宽 Γ_H，这种无反冲的核发射和共振吸收 γ 光子的现象就是穆斯堡尔效应，它与多普勒增宽导致的谱线交叠而产生的共振吸收现象本质上是不同的. 我们下面讨论的都是指的核无反冲发射或吸收 γ 射线的过程. 当然并不是发射核(或吸收核)只要存在于固体之中就必定发生穆斯堡尔效应，但是只有在固体之中的核才有可能产生穆斯堡尔效应. 凡有

穆斯堡尔效应的原子核我们简称为穆斯堡尔核，而有穆斯堡尔效应的原子称之为穆斯堡尔原子.

在晶格振动的爱因斯坦模型下，可以计算出固体中有关核产生穆斯堡尔效应的几率为

$$f=\exp\left(-\frac{E_{\gamma}^{2}\langle x^{2}\rangle}{(\hbar c)^{2}}\right). \tag{11.3.6}$$

f 又称为无反冲分数或穆斯堡尔分数，实际上是固体中的穆斯堡尔核在发射（或吸收）γ 光子时不激发或吸收声子——零声子过程的几率. 式(11.3.6)中 E_{γ}, $\langle x^{2}\rangle$, $\hbar$ 和 c 依次为 γ 光子的能量、穆斯堡尔原子在 γ 射线传播方向上的均方振幅、普朗克常数/2π 和光速.

表 11.3.1　典型的穆斯堡尔核有关参数

穆斯堡尔核	核跃迁能E_0 (keV)	谱线半高宽 (mms^{-1})	I_g	I_e	内转换系数 α	天然丰度 (%)	母核衰变*
^{57}Fe	14.41	0.192	$\frac{1}{2}-$	$\frac{3}{2}-$	8.17	2.17	^{57}Co(EC, 270天)
^{61}Ni	67.40	0.78	$\frac{3}{2}-$	$\frac{5}{5}-$	0.12	1.25	^{61}Co(β^-, 99分)
^{99}Ru	90.	0.147	$\frac{5}{2}+$	$\frac{3}{2}+$	—	12.63	^{99}Rh(EC, 16天)
^{119}Sn	23.87	0.626	$\frac{1}{2}+$	$\frac{3}{2}+$	5.12	8.58	^{119m}Sn(IT, 250天)
^{121}Sb	37.15	2.1	$\frac{5}{2}+$	$\frac{7}{2}+$	～10	57.25	^{121m}Sn(β^-, 76年)
^{125}Te	35.48	5.02	$\frac{1}{2}+$	$\frac{3}{2}+$	12.7	6.99	^{125}I(EC, 60天)
^{127}I	57.60	2.54	$\frac{5}{2}+$	$\frac{7}{2}+$	3.70	100.	^{127m}Te(β^-, 109天)
^{129}I	27.72	0.59	$\frac{7}{2}+$	$\frac{5}{2}+$	5.3	少	^{129m}Te(β^-, 33天)
^{129}Xe	39.58	6.85	$\frac{1}{2}+$	$\frac{3}{2}+$	11.8	26.44	^{129}I(β^-, 1.7×10^{7}年)
^{149}Sm	22.5	1.60	$\frac{7}{2}-$	$\frac{5}{2}-$	～12	13.9	^{149}Eu(EC, 106天)
^{151}Eu	21.6	1.44	$\frac{5}{2}+$	$\frac{7}{2}+$	29	47.8	^{151}Gd(EC, 120天)
^{161}Dy	25.65	0.37	$\frac{5}{2}+$	$\frac{5}{2}-$	～2.5	18.88	^{161}Tb(β^-, 6.9)
^{169}Tm	8.40	9.3	$\frac{1}{2}+$	$\frac{3}{2}+$	220	100.	^{169}Er(β^-, 9.4天)
^{182}W	100.10	2.00	$0+$	$2+$	3.2	26.4	^{182}Ta(β^-, 115天)
^{189}Os	69.59	2.41	$\frac{3}{2}-$	$\frac{5}{2}-$	8.2	16.1	^{189}Ir(EC, 13.3天)
^{193}Ir	73.0	0.60	$\frac{3}{2}+$	$\frac{1}{2}+$	～6	61.5	^{193}Os(β^-, 31小时)
^{197}Au	77.34	1.87	$\frac{3}{2}+$	$\frac{1}{2}+$	4.0	100.	^{197}Pt(β^-, 18小时)
^{237}Np	59.54	0.067	$\frac{5}{2}+$	$\frac{5}{2}-$	1.06	少	^{241}Am(α, 458年)

* 括号前是放射性母核，括号中标明了其衰变类型和半衰期，衰变后得到本行的穆斯堡尔激发态核. EC 表示电子俘获；β^-表示 β 衰变；IT 表示同质异能跃迁；α 表示 α 衰变.

要易于观察到穆斯堡尔效应，f 就必须尽可能的大．从式(11.3.6)可知，这就要求 γ 光子的能量不能太高，穆斯堡尔原子与基质原子间的束缚力要强，穆斯堡尔核质量不能太小，实验温度不能太高（使$\langle x^2\rangle$小）．已发现有穆斯堡尔效应的 43 种元素、80 多种同位素的 100 多个核跃迁大多数要在低温下才能观察到，只有 ^{57}Fe 的 14.4keV 和 ^{119}Sn 的 23.87keV 的核跃迁在室温下有较大的无反冲分数，它们是应用最广泛的穆斯堡尔核．一些典型的穆斯堡尔核列于 表 11.3.1．表中 I_g 为基态核自旋、宇称，I_e 为激发态核自旋、宇称．

11.3.2 核与化学环境间的超精细相互作用

利用穆斯堡尔效应可以测量共振核与化学环境（壳层电子、配位体）间的超精细相互作用，包括电单极相互作用、电四极相互作用和磁偶极相互作用等．

1. 电单极相互作用

在处理原子的电子结构时，我们把核看作一个点电荷，但在处理涉及核的一些问题时，必须考虑核的体积．由量子力学的知识我们知道 s 电子波函数在核内的几率密度$|\psi_s(0)|^2$不为 0，这样核的正电荷和进入核的电子电荷间的静电相互作用使核的能级相对于点核移动了一个很小的数量 ΔE(图 11.3.3)．假定核是半径为 R 的均匀带电的球体，通过计算可得

$$\Delta E=\frac{2\pi}{5}Ze^2R^2|\Psi_s(0)|^2, \tag{11.3.7}$$

式中 Z,e 分别是核内质子数和质子的电荷．由于核在激发态的半径 R_e 和基态半径 R_g 不同，因而它们的能级移动不同．当核由激发态退激到基态时发射的 γ 光子的能量相对于点核情况改变了

$$\begin{aligned}\delta E_s&=(\Delta E_e)_s-(\Delta E_g)_s\\&=\frac{2\pi}{5}\cdot Ze^2(R_e^2-R_g^2)|\Psi_s(0)|_s^2,\end{aligned} \tag{11.3.8}$$

下脚标 s 表示发射核（即放射源中的核）．同样当吸收体中处于基态的核跃迁到激发态时，它所吸收的 γ 光子的能量相对于点核时将改变

$$\delta E_A=(\Delta E_e)_A-(\Delta E_g)_A=\frac{2\pi}{5}\cdot Ze^2(R_e^2-R_g^2)|\Psi_s(0)|_A^2, \tag{11.3.9}$$

下脚标 A 表示吸收体中的核．在穆斯堡尔谱中，测量得到的是吸收核吸收的 γ 光子能量与发射核发射的 γ 光子能量之差

$$\begin{aligned}\delta&=\delta E_A-\delta E_s=\frac{2\pi}{5}\cdot Ze^2(R_e^2-R_g^2)[|\Psi_s(0)|_A^2-|\Psi_s(0)|_s^2]\\&=\frac{4\pi}{5}Ze^2R^2\left(\frac{\Delta R}{R}\right)[|\Psi_s(0)|_A^2-|\Psi_s(0)|_s^2],\end{aligned} \tag{11.3.10}$$

式中 R 为共振核的平均半径，$\Delta R=R_e-R_g$ 是激发态和基态核半径之差．考虑相对论效应后，

$$\delta=\frac{4\pi}{5}Ze^2R^2S'(Z)\left(\frac{\Delta R}{R}\right)[|\Psi_s(0)|_A^2-|\Psi_s(0)|_s^2], \tag{11.3.11}$$

$S'(Z)$ 为相对论修正因子，只与核电荷数 Z 有关．δ（有时记为 IS）称为同质异能移位或化学移位

(isomer shift 或 chemical isomer shift).

实验中常利用多普勒效应移动放射源(或吸收体)，使发射的 γ 光子的能量与吸收核的能级跃迁所需能量相一致，产生无反冲的共振吸收，同质异能移位表现为共振吸收谱线位置的移动(图 11.3.3). 因此实验中常用速度作为能量单位，由式(11.3.5)可知，对 ^{57}Fe 的 14.4keV 的跃迁，1 mm/s 的速度相应于 4.8×10^{-8}eV; 对 ^{119}Sn 的 23.87 keV 的跃迁，1mm/s 相应于 7.96×10^{-8}eV. 用速度单位表示同质异能移位时，

$$\delta=\frac{4\pi c}{5E_\gamma}\cdot Ze^2R^2\left(\frac{\Delta R}{R}\right)S'(Z)\left[|\Psi_s(0)|^2_A-|\Psi_s(0)|^2_s\right]. \tag{11.3.12}$$

对于给定的核，上式中括号之前为仅与核参数有关的常数，因此可简化为

$$\delta=\alpha\left[|\Psi_s(0)|^2_A-|\Psi_s(0)|^2_s\right]. \tag{11.3.13}$$

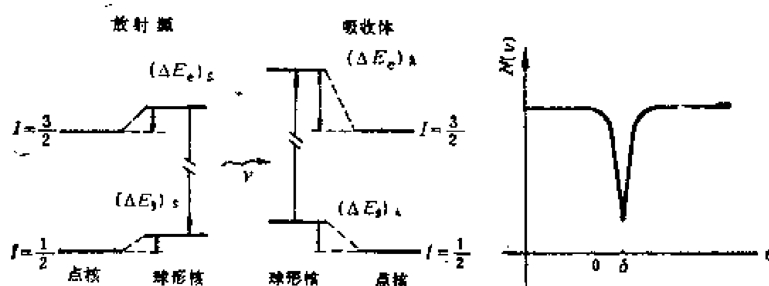


图 11.3.3 (a) 电单极作用导致核能级移动;(b) 仅有电单极作用的吸收体的谱

因此同质异能移位只与放射源核处和吸收体核处电子密度之差有关，α 称为定标常量，仅与核参数和物理常数有关. 很明显，同一吸收体用不同基质材料的放射源或不同吸收体用同一放射源测量时，同质异能移位将不同，因此文献中常标明 δ 是用何种放射源或相对于何种吸收体（称为标准吸收体)得到的. ^{57}Fe 常用不锈钢、α-Fe 或硝普钠(分子式 $Na_2[Fe(CN)_5NO]\cdot2H_2O$)作为标准吸收体，而 ^{119}Sn 常用 β-Sn 或 $BaSnO_3$ 作为标准吸收体.

核处电子密度可分为二部分. 一部分是已填满的内壳层 s 轨道电子的贡献，它们在不同的化合物中变化较小. 另一部分是部分填满的价电子轨道中电子的贡献，价电子壳层结构改变时，对核外电子密度有较大影响: 价壳层中 s 电子数目的减少直接减少了核外电子密度，而p、d 或 f 价壳层电子的减少，由于减少了它们对外层 s 电子的屏蔽，核电荷对 s 电子的吸引作用加强，间接地增加了核处电子密度. 所以同质异能移位能提供穆斯堡尔原子的电子结构、化学键的性能等方面的信息.

2. 电四极相互作用

自旋 $I>\frac{1}{2}$ 的核存在电四极矩 Q，若核处存在电场梯度，则核与环境间的电四极相互作用将导致核能级的分裂. 电场梯度为

$$\nabla E=-\nabla\nabla V=\begin{bmatrix}V_{11} & V_{12} & V_{13}\\ V_{21} & V_{22} & V_{23}\\ V_{31} & V_{32} & V_{33}\end{bmatrix}, \tag{11.3.14}$$

$$V_{ij}=-\frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_j} \qquad (i,j=1,2,3). \tag{11.3.15}$$

这是一个对称的二阶张量，在一个主轴系统内将其对角化后仅留下三个主值，由于此处电场梯度为无迹张量，因此三个主值中只两个是独立的，一般规定三个主值满足$|V_{zz}|>|V_{yy}|\geqslant|V_{xx}|$，定义不对称参量$\eta$为

$$\eta=(V_{xx}-V_{yy})/V_{zz}, \tag{11.3.16}$$

从而$0\leqslant\eta\leqslant1$，又将V_{zz}写为

$$V_{zz}=eq \tag{11.3.17}$$

电四极相互作用的哈密顿量可以表示为

$$\begin{aligned}\hat{H}_Q&=\frac{eQ}{2I(2I-1)}\cdot[V_{zz}\hat{I}_z^2+V_{yy}\hat{I}_y^2+V_{xx}\hat{I}_x^2]\\&=\frac{e^2qQ}{4I(2I+1)}\left[3\hat{I}_z^2-I(I+1)+\eta(\hat{I}_x^2-\hat{I}_y^2)\right],\end{aligned} \tag{11.3.18}$$

此处$\hat{I}_x$, $\hat{I}_y$和$\hat{I}_z$为核自旋算符. 在电场梯度为轴对称的情况下(即$\eta=0$)，式(11.3.18)的本征值为

$$E_Q=\frac{e^2qQ}{4I(2I-1)}[3m_I^2-I(I+1)], \tag{11.3.19}$$

其中I和m_I分别为核自旋量子数及核磁量子数.

在非轴对称的电场梯度下($\eta>0$)，仅当$I=\frac{3}{2}$时，式(11.3.18)才有精确解(^{57}Fe和^{119}Sn即是这种情况)：

$$E_Q=\frac{e^2qQ}{12}\left[3m_I^2-\frac{15}{4}\right](1+\eta^2/3)^{3/2}. \tag{11.3.20}$$

^{57}Fe的14.4 keV的激发态$I_e=\frac{3}{2}$，m_I可取$\pm\frac{3}{2}$和$\pm\frac{1}{2}$，电四极相互作用使该态能级分裂，每个支能级仍是二重简并的(图11.3.4)：

$$E_Q\left(\pm\frac{3}{2}\right)=\frac{e^2bQ}{4}(1+\eta^2/3)^{1/2}, \tag{11.3.21a}$$

$$E_Q\left(\pm\frac{1}{2}\right)=-\frac{e^2qQ}{4}(1+\eta^2/3)^{1/2}. \tag{11.3.21b}$$

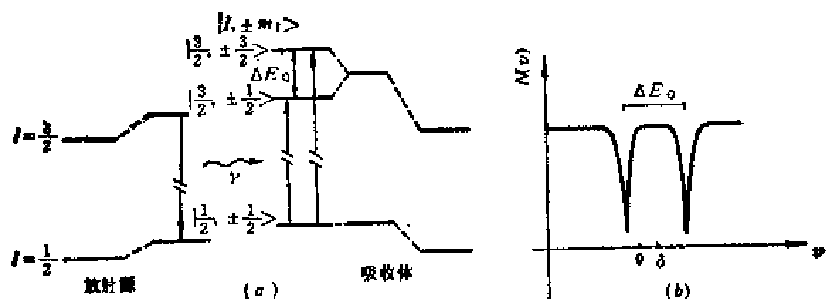


图11.3.4 (a) 电四极作用导致^{57}Fe核能级的分裂；(b) 相应于(a)的共振吸收谱

两个支能级间的能量差 ΔE_Q(有时记为 QS)为

$$\Delta E_Q = \frac{1}{2}e^2qQ(1+\eta^2/3)^{1/2}, \tag{11.3.22}$$

习惯称 ΔE_Q 为四极裂距(quadrupole splitting). 而 ^{57}Fe 的基态 $I_g=\frac{1}{2}$,无四极矩,该能级不分裂. 图 11.3.4(*a*)示出了 ^{57}Fe 在电四极相互作用下其能级分裂情况, 图 11.3.4(*b*)示出这种情况下的共振吸收穆斯堡尔谱,谱中两谱线间的距离就是四极裂距的大小,两谱线"重心"偏离零点的数值即其同质异能移位.

四极裂距 QS 反映着穆斯堡尔核处的电场梯度. 核处电场梯度有两个基本的来源:① 核周围非立方对称分布的原子或离子电荷的贡献,这部分常称为配位基-点阵的贡献;② 核外部分填满的价轨道中非对称分布的价电子的贡献,这部分又称为价电子的贡献.

因此,通过四极裂距的测量可以获得晶体结构和分子结构方面的信息.

3. 磁偶极相互作用

核自旋 $I\neq 0$ 的核具有核磁矩 μ_I,若核处于磁场 $\boldsymbol{H}$ 中, 则磁偶极相互作用哈密顿量为

$$\hat{H}_M = -g_N\beta_N\boldsymbol{I}\cdot\boldsymbol{H}, \tag{11.3.23}$$

式中 g_N 为核的 g 因数,而

$$\beta_N = \frac{e\hbar}{2Mc} \tag{11.3.24}$$

为核磁子,$\hbar$、M 和 c 依次为普朗克常数除以 2π、核的质量和光速. 式(11.3.23)的本征值为

$$E_M = -g_N\beta_N H m_I, \tag{11.3.25}$$

m_I 为核自旋磁量子数,H 为磁场大小. 不难想象,对核自旋为 I 的核, 磁场 H 的作用将使核能级分裂为 $2I+1$ 个支能级. 例如 ^{57}Fe,其基态和激发态的核自旋为 $\frac{1}{2}$ 和 $\frac{3}{2}$, g 因数分别为 $(g_N)_g=0.18$ 和 $(g_N)_e=-0.103$,在磁场中其能级分裂情况以及由核跃迁选择定则(M1 跃迁)所决定的穆斯堡尔谱示于图 11.3.5.

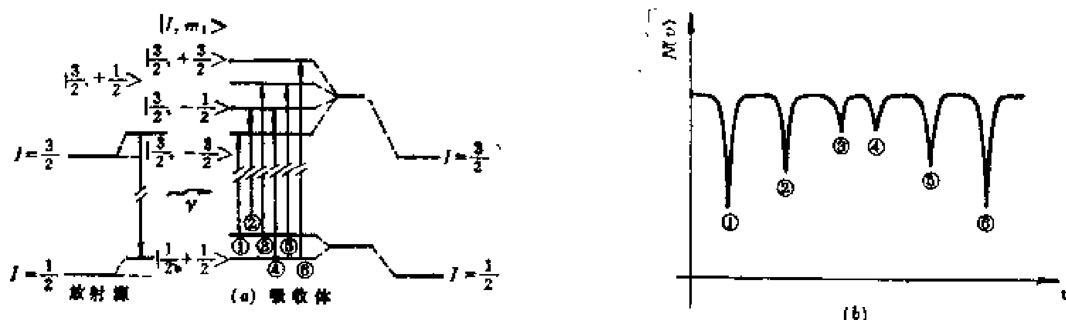


图 11.3.5 (*a*) ^{57}Fe 核能级的磁偶极作用导致的分裂;(*b*) 该情况下的穆斯堡尔谱

核处的磁场可以是外加的,也可以是固有的(内磁场,又称超精细磁场). 核处内磁场主要有三个来源:① 已填满的内壳层 s 电子在核处有效向上自旋密度与有效向下自旋密度差引起的费

密接触场 H_c；② 电子轨道磁矩在核处产生的磁场 H_L；③ 电子自旋与核自旋耦合产生的偶极场 H_D，总场为

$$\boldsymbol{H}_{hf}=\boldsymbol{H}_c+\boldsymbol{H}_L+\boldsymbol{H}_D. \tag{11.3.26}$$

通过磁分裂谱的研究，可获得材料结构、相结构和电子结构等方面的许多信息.

本节只简单地介绍了三种主要的超精细相互作用，它们的详细推导以及谱线的相对强度、谱线形状以及磁电联合作用等可参阅本章末所列U. 贡泽尔、T. C. Gibb 和V. G. Bhide 等的专著.

11.3.3 谱仪和实验方法简介

1. 谱仪原理

图 11.3.6 是透射式谱仪原理示意图. 放射源 S 相对于吸收体 A 运动，运动速度 v 在一定范围内连续变化，它无反冲发射的 γ 光子的能量 E_γ 由于附加了多普勒能量 $E_D=E_0\frac{v}{c}$[此时式(11.3.5)中的 θ 近似为 0 或 π] 而在一定范围内变化. 当入射的 γ 光子的能量与吸收体中穆斯堡尔核共振吸收的能量相等时，便有可能产生共振吸收，透过吸收体 A 到达探测器D的这种能量的 γ 光子的数目将减少(相对于没有共振吸收时)，从而在该处产生一吸收谱线[图 11.3.6(a)]，称为穆斯堡尔谱.

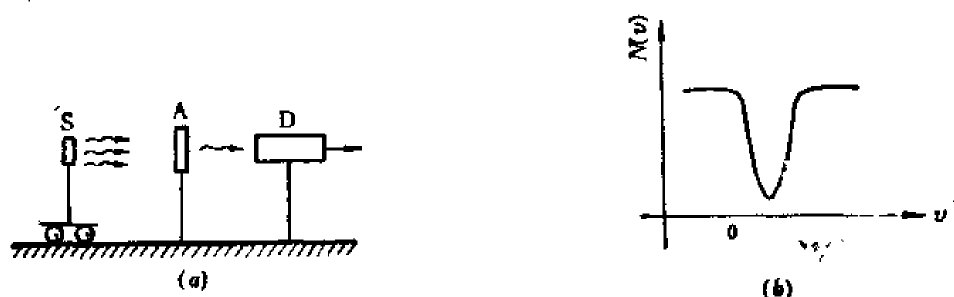


图 11.3.6 (a) 穆斯堡尔谱仪原理，S 为放射源，A 为吸收体，D 为 γ 探测器；(b) 透射穆斯堡尔谱图，v 代表源相对 A 的多普勒速度

2. 透射谱仪

图 11.3.7 是一个透射谱仪框图，仪器的几个主要组成部分简述如下.

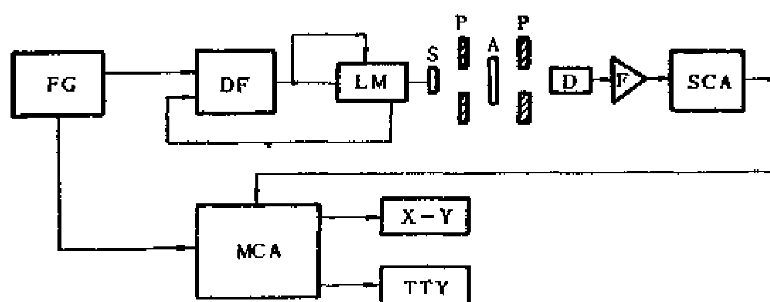


图 11.3.7 透射谱仪框图. FG——波形发生器，DF——伺服放大器，LM——电磁驱动器，S——放射源，A——吸收体，D——探测器，F——放大器，SCA——单道分析器，MCA——多道分析器，X-Y——绘图仪，TTY——电传打字机，P——铅准直器

（1）放射源S

它是一个具有较大的无反冲分数的γ光子源．对 ^{57}Fe 源，一般用单色源（即发射单一能量光子）．通常将放射性母核 ^{57}Co 扩散到钯、铂或铑等结构对称性高、非磁性、德拜温度高且化学性能稳定的金属衬底中制得，极化源是通过将 ^{57}Co 扩入 α-Fe 中制成，源强从若干 mCi 至上百 mCi．对 ^{57}Co 这类半衰期较长的母核，多有商品源出售，短寿命的穆斯堡尔母核，如 ^{197}Au 的母核 ^{197}Pt，其半衰期仅 18 个小时，只能边生产边使用，普通实验室难以利用这些短寿命的源．

（2）驱动系统

它提供穆斯堡尔放射源所需要的多普勒速度．它由波形发生器、伺服放大器和电磁驱动器（又称振子等）构成．波形发生器产生所需要的速度波形（如常用的等加速的三角波、锯齿波），同时向工作在多路定标方式（又称时间方式）的多道分析器发送同步信号，使振子的运动与多道分析器记录数据的工作同步，也就是使源在某一个特定速度时发出的透过样品A的γ光子产生的信号总是记录在某一个特定的道中（每道相当于一个计数器），伺服放大器提供振子运动所需的功率，振子载着放射源S运动．对 ^{57}Fe 源来说，速度范围在 ±10mm/s 就够了，有的则要求速度范围在几十甚至几百 mm/s．驱动系统除速度范围之外，另一个是要求其线性好、重复性强且长期稳定．它是谱仪的关键部分．

（3）探测器和记录系统

它由γ射线探测器、放大器、单道分析器、多道分析器、绘图仪和电传打字机等组成．探测器多用正比计数器或 NaI(Tl) 闪烁探测器，其输出脉冲经放大器放大后进入单道分析器．单道分析器选择出与穆斯堡尔效应有关的信号，将这些信号送入工作在多路定标方式的多道分析器中．此时的多道分析器的每一个道都相当于一个计数器，它们按次序记录不同时刻（相应于放射源不同的多普勒速度）到达探测器D的γ光子数，每道中的计数就构成了谱．绘图仪和打印机将谱数据输出，供进一步分析用．

（4）吸体体A

在这里，它就是研究的试样（在发射谱的情况，放射源是试样，吸收体为已知的单能量跃迁的标准吸收体，由于一般实验室不易进行，此处不作介绍，读者可参阅文献[16]p. 31），它含有与源中相同的但处于基态的穆斯堡尔核．对 ^{57}Fe 的透射样品，其物理厚度（不是几何厚度！）为每平方厘米含天然铁 5～15mg，换句话说，就是在垂直于γ射线前进方向的平面内，每平方厘米含天然铁 5～15 mg．太薄，共振吸收效应太小；太厚，会使共振吸收谱线由于饱和效应而大大加宽，增加解谱的困难．试样面积一般在 $1cm^2$ 左右．对铁合金薄片，厚度在 10～40μm 即可．对于粉末试样，根据物理厚度的要求称量出所需数量的试样，加入少量低原子序数的材料，如可溶性淀粉、氮化硼等，搅拌均匀，在静压下成型．对于液体试样，设计制做样品盒是十分重要的，要求盒材料对γ射线是近乎透明的，γ射线的通路上穿过试样的物理厚度也要符合要求，当然液体试样要在低温下冻成固态后才能进行测量．如果试样本身含有较多的重元素，试样厚度还要适当减少．

有时为了研究的需要，要给样品施加磁场、高压或改变其温度等，这就需要相应的外部设备，例如超导磁场、高达一百多 kbar 的高压装置、温度从液氦至上千 K 的各种变温装置等．对于不

含穆斯堡尔原子的固体，可将某种合适的穆斯堡尔核人为地引入所要研究的固体，即将穆斯堡尔核作为微探针进行间接研究，也能得到不少有用信息.

此外，还有用铅做成的准直器，用以减小所谓的余弦效应，提高谱的质量.

3. 背散射谱仪

放射源无反冲发射的γ射线，入射到含同一穆斯堡尔核的吸收体上，就有一定的几率产生无反冲的共振吸收，使处于基态的部分核跃迁到激发态，但该激发态有一定的半衰期(注意与母核半衰期区分开)，经过一定的时间之后，它们又从激发态回到基态，同时发射同样能量的γ射线，有的核还会将激发态能量直接交给内壳层电子，使这些电子逸出，这就是所谓的内转换电子. 内转换电子逸出后，随后的弛豫进程将发射X射线或俄歇电子等，这就是核共振荧光. 图 11.3.8 示出了 ^{57}Fe 核由 14.4keV 的激发态向基态跃迁时发射的各种射线的能量和所占的比例.

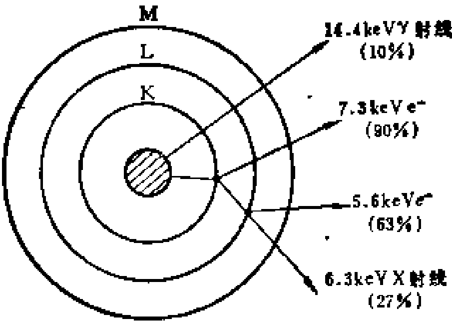


图 11.3.8 ^{57}Fe 14.4keV 的激发态退激过程中发出的主要的射线

核共振荧光过程所出射的内转换电子、X射线等同样携带着有关吸收核周围化学环境的各种信息，因而人们就可探测核共振荧光过程中出射的内转换电子或X射线等，来获取固体微观结构的信息. 图 11.3.9 是探测核共振荧光过程中出射的内转换电子等的所谓的背散射谱仪原理图. 与透射谱仪(图 11.3.6)不同的是，运动的放射源S与探测器D是在吸收体A的同一侧. 目前广为采用的背散射谱仪的探测器是流气式正比计数器，样品可以装在其后窗上. 在有关 ^{57}Fe 的工作中，探测 7.3keV 的内转换电子用的是 $He+10\%CH_4$ 混合气体，探测 6.3keV 的X射线用的是 $Ar+10\%CH_4$ 混合气体. 注意背散射几何下所得到的谱与透射几何（图 11.3.6）也不同.



图 11.3.9 背散射几何穆斯堡尔谱仪原理图. (a)源、吸收体和探测器的几何安排；(b)背散射穆斯堡尔谱

背散射几何的突出优点是不破坏试样，可对试样进行原样分析，这在研究有价值的艺术品(如绘画)以及在无损检验中都是十分有用的. 由于核共振荧光过程中发出的各种射线穿透能力

不同，因而可以选择探测核共振荧光过程中的不同种类或不同能量的射线，获得材料表面及其下面不同深度层的结构信息，这在薄膜、多层复合材料及固体的表面层的研究中能发挥十分重要的作用，例如在材料表面磨损、腐蚀、离子注入和表面钝化等研究中，背散射谱已显示出它是一种强有力的手段.

4. 数据处理

穆斯堡尔谱是探测器接收到的γ光子的计数随放射源-吸收体间相对速度的变化关系. 考虑到计数的统计涨落，对使用 512 道的多道分析器来说，每道计数一般应达 10^5～10^6 的量级.

谱仪输出的谱，是 $N(ch)$，即计数 N 随道数的变化，ch 表示道数. 因此必须首先将多道分析器的道数(即每个存储器的地址)转化为它们所对应的源-吸收体间相对运动的速度，这就是对谱仪进行速度标定. 一种标定的方法是用迈克尔逊激光干涉仪，另一种标定方法(也是目前普遍采用的办法)是用标准吸收体. 例如在 ^{57}Fe 的工作中，大多采用 α-Fe 对谱仪标定，因为它的谱是一个对称的六指形谱，各吸收谱线的位置相对于谱对称中心是精确知道的，如图 11. 3. 10. 前面已指出过，α-Fe 谱的对称中心一般又取为同质异能移位的"零点"，其它试样的同质异能移位多是相对于它而言的. 对于一些简单的谱，有时对谱图进行定性分析就可获得不少有价值的信息. 但是在一般情况下，特别是对一些复杂物相的谱，必须将实验谱拟合为一系列理论谱线的叠加，才能由谱抽出有价值的信息. 自然这些理论谱线是根据一定的物理模型建立起来的.

下面简单介绍穆斯堡尔谱拟合中几种较常见的方法.

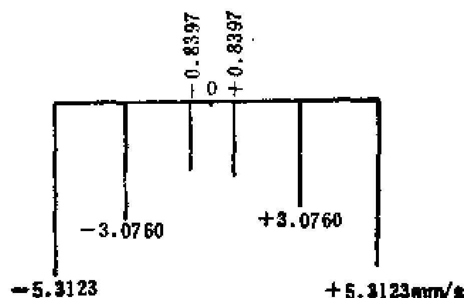


图 11.3.10　α-Fe谱各谱线的位置

(1) 单谱拟合

在薄的单线源和薄的吸收体的情况下，每条共振谱线呈洛伦兹型:

$$I(E_\gamma)=I_0\cdot\frac{(\Gamma/2)^2}{(E_\gamma-E_0)^2+(\Gamma/2)^2}=\frac{I_0}{1+\left(\dfrac{E_\gamma-E_0}{\Gamma/2}\right)^2},\qquad(11.3.27)$$

E_0 和 I_0 是谱线中心处所对应的能量和谱线强度，Γ 为谱线半高处的全宽度，$I(E_\gamma)$ 是能量为 E_γ 的辐射强度.

单谱拟合就是整个穆谱表示为若干条洛仑兹型谱线[即式 (11. 3. 27)所示]的叠加. 一般用最小二乘法进行拟合.

得到了各条洛仑兹谱线的位置，就可以求出谱的超精细参量. 例如，对 ^{57}Fe 核，只有电单极作用时，谱线位置偏离"零点"的数值即其同质异能移位；在有电四极作用存在时，两谱线"重心"位置 $\frac{1}{2}(x_1+x_2)$ 相对于"零速度"的数值即其同质异能移位，两谱线间距 (x_2-x_1) 即为四极裂距；在磁偶极和电四极作用同时存在，且前者远大于后者的情况下，同质异能移位 IS、四极裂距 QS 及超精细磁场 H_{hf} 分别为

$$IS=\frac{1}{4}(\cdot\ +x_2+x_5+x_6),$$

$$QS=\frac{1}{2}[(x_6-x_5)-(x_2-x_1)], \tag{11.3.28}$$

$$H_{hf}=31.3(x_6-x_1),$$

各谱线位置 x_j 编号次序是沿速度增加的方向，上式中的 x_j，IS 及 QS 均以 mm/s 为单位，H_{hf} 以 0.1T 为单位.

该法程序较简单，适用于分析物相、结构不太复杂的试样的谱. 缺点是拟合结果并不一定有合适的物理解释，不易确定哪些洛仑兹谱线是由处于同一化学环境中的共振核所贡献的.

(2) 全谱拟合

它是将实验谱拟合为若干套洛仑兹谱线的叠加. 每套根据情况可含一条或若干条洛仑兹谱线，它们分别是由处于相同的化学环境中的共振核所贡献的，有一组谱参量与之对应. 整个理论谱表达式中的谱线位置均为超精细参量所代替.

这种方法实际是用微扰理论计算各化学环境中的共振核的核能级跃迁能量，从而定出各洛仑兹谱线的位置，由计算核能级跃迁几率可得各谱线的强度.

该法物理图象清楚，拟合的结果直接得到穆斯堡尔谱各超精细参量，有明确的物理意义，但计算较为复杂.

非晶态固体或一些无序固溶体的谱由增宽的、多少有点偏离洛仑兹型的谱线组成. 这是由于此时超精细参量已不是一个个的分立值，而是在一定范围内连续或准连续分布. 在这种情况下解谱常用的是 Window 或 Hesses 方法，还有 Vincze 方法. 这些方法求出的是谱参量的几率分布函数 $P(h,s)$，h 代表主要的超精细参量，如超精细场或四极裂距，s 一般是同质异能移位或其与四极裂距的某种组合，它可以独立于 h，也可以与 h 存在着某种确定的函数关系. $P(h,s)$ 的物理意义是：$P(h,s)\mathrm{d}h$ 代表 h 参量在 $h\sim h+\mathrm{d}h$ 间的几率，h 的平均值为 $\int P(h,s)h\mathrm{d}h$（此处认为参量 s 为常数，否则还要在 s 的分布范围内对 s 积分）. 从几种不同成分的 $Fe_{100-x}\beta_x$ 非晶合金谱拟合得到的 H_{hf} 的分布函数. 看到：$P(H_{hf})$ 的极大值随 Fe 含量的减少而逐渐向低场方向移动.

特别要指出的是，穆斯堡尔谱的拟合不仅是个数学方法问题，而且也是个十分重要的物理问题，无论哪一种计算方法，都必须注意使拟合的结果有合理的物理意义，否则，拟合即使达到了数学上的令人满意的优度，若无明确的物理图象也是毫无意义的. 另外，同一个实验谱，有时可以拟合出几种不同的解，且它们具有差不多相同的拟合优度，即解不是唯一的，这就要配合其它的实验手段得到的信息，综合起来进行分析.

11.3.4 穆斯堡尔谱在固体物理研究中的应用简介

由 11.3.2 可以清楚地知道：穆斯堡尔效应涉及固体中共振核激发态和基态能级间的跃迁，因此核的能级结构决定着谱形状及诸参量，而共振核的能级结构又决定于核所处的化学环境，所以穆斯堡尔谱能极为灵敏地反映共振原子核周围化学环境的变化，由它可以获得共振原子的

氧化态、自旋态、化学键的性质等有关固体微观结构的宝贵信息.

穆斯堡尔谱在固体物理研究中的应用是很广泛的,例如,它可用于固体的相变研究,确定相变温度;对复杂物相可以进行定性或定量的相分析,对未知物相,可作为"指纹"技术进行鉴别;在固体的磁性研究中,可用来确定磁有序化温度、磁有序化类型,即固体是铁磁性的还是反铁磁性的或亚铁磁性的,分析磁性离子在各亚晶格间的布居,研究磁结构或自旋结构;在微晶和非晶态固体的研究中,它特别有用,因为在这些情况下,研究固体的结构常用的X射线衍射技术已不敏感.在微晶研究方面,穆斯堡尔谱可以提供磁性微晶的弛豫过程、磁各向异性能常数、微晶的大小及其分布等方面的信息.在非晶态固体的研究中,它可以确定材料是否为非晶态,确定铁磁性非晶固体的居里温度、内磁场 H_{hf} 的分布函数 $P(H_{hf})$ 及自旋取向.在非晶固体的结构弛豫和晶化过程的研究中,它也能给出有价值的信息.在固态表面、界面、薄膜及超晶格的研究中,该技术也是很有用的手段.由谱中表面原子贡献的分量,可以获得表面原子的振动、表面原子的磁性等多方面的信息.对诸如表面氧化、腐蚀、化学吸附、辐照效应等方面的研究,它都显示出很大的优点:穆斯堡尔谱研究固体表面是非破坏性的,而且可以在实际的条件下进行研究,如催化过程.在薄膜及超晶格的研究方面,它可能给出共振原子在表面或界面的不同行为;在研究固体尤其是半导体中某些杂质原子所处的晶格位置、电子结构、化学键的性质等方面也相当有效;在超导性研究中,穆斯堡尔谱在提供电子-声子相互作用以及局域磁自旋和超导电子的相互作用的信息方面颇有成效;在晶体缺陷、原子的扩散研究中,该方法都能提供重要的信息.除章末所列U.贡泽尔、T.C.Gibb 和 V.G.Bhide 的专著外,文献[16][17]也收集了大量应用实例.下面再介绍一些应用的实例.

1. 物相分析与相变研究

含有同一穆斯堡尔原子的不同物相,一般说来它们的谱不同,只要它们的超精细参量有一个显著不同,就可以很容易地将它们区分开.当有了一系列已知物相的谱参数以后,就可以将穆斯堡尔谱作为"指纹",鉴定复合物相中含有哪些物相,由它们各自的共振谱线的积分强度,可定量或半定量地确定它们在复合物相中的比例.单一物相在发生相变时,若其中含有穆斯堡尔原子,则穆斯堡尔谱参数在相变点将有不连续的变化,据此可确定相变温度.

(1) 9Cr2Mo 和 Mn_{13} 钢磨屑的相分析

材料表面的摩擦磨损是一个活跃的研究领域,涉及到固体物理,材料科学和机械工程等许多学科,不仅具有重要的理论意义,而且还具有重大的经济意义.该项研究的一个重要问题是材料相结构分析.传统的X射线衍射技术,在分析磨料磨损产生的磨屑的相结构时遇到了困难:磨屑含有大量的磨料等杂质而使X射线衍射线严重重叠干扰,难以用它进行定量的相分析.穆斯堡尔谱方法能排除不含穆斯堡尔原子的杂质物相的干扰,具有较高的选择性,可以胜任这一工作.合金工具钢 9Cr2Mo 与刚玉磨料磨损产生的磨屑的穆谱如图 11.3.11 所示.中间的单谱线对应奥氏体相,其余部分是马氏体相的贡献.由谱分析得到的磨屑相结构随摩擦速度的变化关系如图 11.3.12,原始材料含有奥氏体相百分之三十几,在摩擦速度为 0.29m/s 时为 2.3%,以后线性增加,在 1.85m/s 时高达 43.3%,超过了原始材料中奥氏体相的含量.而原始材料为纯奥

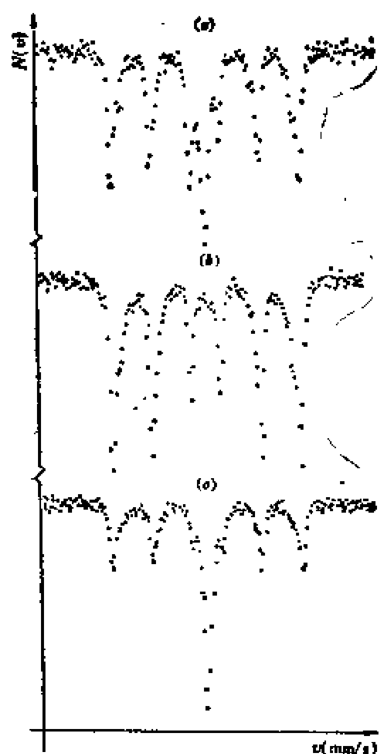


图 11.3.11 9Cr2Mo 与刚玉磨损产生的磨屑的穆斯堡尔谱. (a)原始材料; (b)摩擦速度为 0.29m/s 的磨屑; (c)摩擦速度为 1.85m/s 的磨屑. 中心单峰对应奥氏体相, 两侧六线谱对应马氏体相

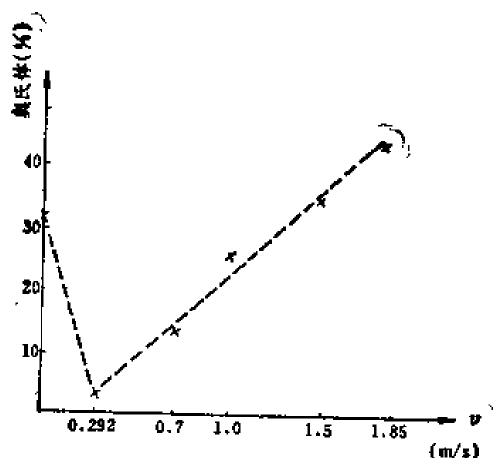


图 11.3.12 由穆斯堡尔谱分析得到的 9Cr2Mo 磨屑中奥氏体相含量与摩擦速度的关系

氏体的高锰钢 Mn_{13} 与玻璃磨料磨损产生的磨屑，其马氏体相含量随摩擦速度的增大而单调地增大.

(2) $Ni_{1-\delta}S$ 的相变

六方结构的硫化镍会以一级相变的形式从低温下的反铁磁性转变为高温下的顺磁性，转变温度 T_t 对成份偏离化学计量值十分敏感. $Ni_{1-\delta}S$ 若 $\delta=0$，则 $T_t=260K$，若 $\delta=0.04$，则不会发生转变，当 $T>T_t$ 时，不但磁有序消失，而且导电性从低温的半金属转为金属，磁化率在 T_t 也有不连续的变化.

NiS 和 FeS 结构均相同，完全互溶. 在 NiS 中加入 2% 的 ^{57}FeS，测其穆斯堡尔谱，其超精细场 H_{hf} 随温度的升高而下降，到达 T_t 时下降约 10%，但在 T_t 突然下降到 0. 在 T_t 处，无反冲分数和同质异能移位也都有不连续的变化. 利用穆斯堡尔谱参量在临界点发生突变的特点就可确定相变温度.

2. 非晶态固体的研究

穆斯堡尔谱对探测原子周围近邻情况很敏感，因而它在非晶态固体的研究中得到了广泛的应用.

穆斯堡尔谱是能够得到非晶态固体超精细场分布函数 $P(H)$ 的极少手段之一. 由 $P(H)$ 求

出的平均超精细场与铁含量 x 的关系示于图 11.3.13.

在晶态的铁-类金属化合物(如 Fe_3C, FeB 等) 铁核处的超精细场 H_{hj} 与其磁距 μ_{Fe} 之比非常接近 $13.5T/\mu_B$, μ_B 为玻尔磁子, 因此超精细场是这些晶态化合物原子磁矩的一种很好量度. 在大量的非晶态铁-类金属系统中, 已经发现平均超精细场 H_{hf} 与铁原子的平均磁矩 $\bar{\mu}_{Fe}$ 之比 $H_{hf}/\bar{\mu}_{Fe}$ 也接近 $13.5T/\mu_B$,说明在这些情况下 $P(H)$ 近似代表铁磁矩的分布, 其宽度约为 $0.5\mu_B$.

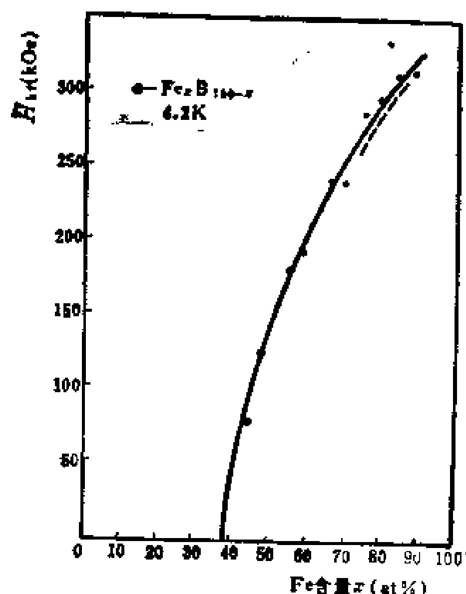


图 11.3.13 Fe_xB_{100-x} 在 4.2K 平均超精细场与 Fe 含量的关系

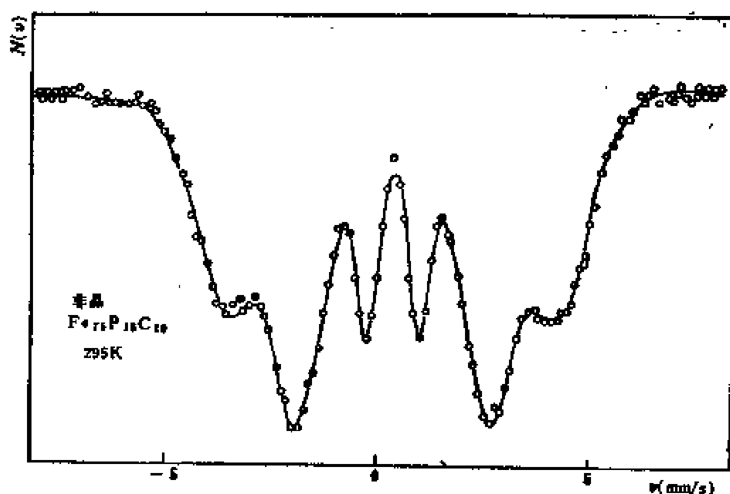


图 11.3.14 非晶 $Fe_{75}P_{15}C_{10}$ 在295K 时的穆斯堡尔谱

穆斯堡尔谱能方便地确定某种固体(需含穆斯堡尔核)是否为非晶态, 因为晶态固体的穆斯堡尔谱参量都有确定的值,共振谱线很尖锐; 而非晶态固体,由于穆斯堡尔谱参量是连续或准连续分布的,因而共振谱线较宽. 图 11.3.14 和图 11.3.15 分别示出了非晶态的 $Fe_{75}P_{15}C_{10}$ 和晶化了的$Fe_{75}P_{15}C_{10}$ 的谱[18]. 可以看出二者是显著不同的.

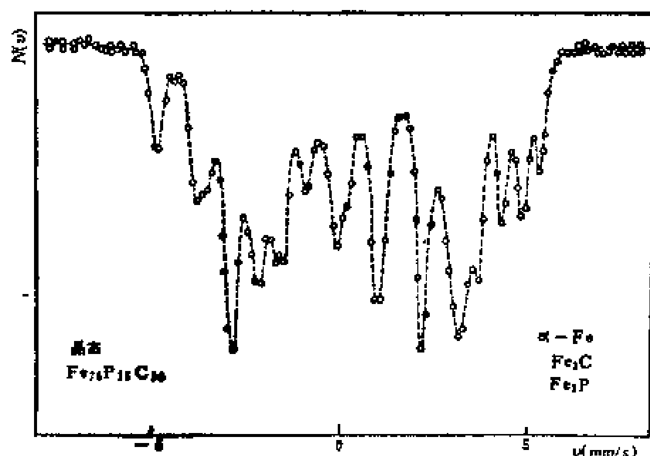


图 11.3.15 晶态 $Fe_{75}P_{15}C_{10}$ 的穆斯堡尔谱,主要由 α-Fe, Fe_3C 和 Fe_3P 组成

3. 固体表面和界面研究

近年来人们对过渡金属的表面和界面的研究(包括对各种超薄膜和超细小颗粒的研究)表现出了很大的兴趣.穆斯堡尔谱方法在这一研究中可以发挥很重要的作用.例如在表面和界面的磁性研究中[16],由谱超精细磁场的测量和分析得知,在 295K,表面原子的磁化强度的热无序大于体内的,如图 11.3.16,表面头 3 层的自旋偏离大于体内的值 0.976. 人们还发现,对于由十多个原子层组成的磁性超薄膜,磁化强度随温度的变化近似为线性的,而不是通常的 $T^{3/2}$ 的关系(图

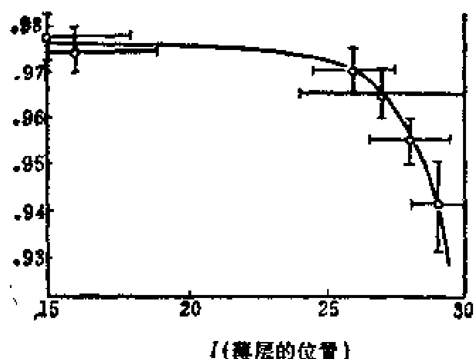


图 11.3.16 ^{57}Fe-^{56}Fe 复合薄膜头 15 层由超精细场得到的归一化磁化强度. 最表面 3 层的自旋偏差明显大于体内的值 0.976

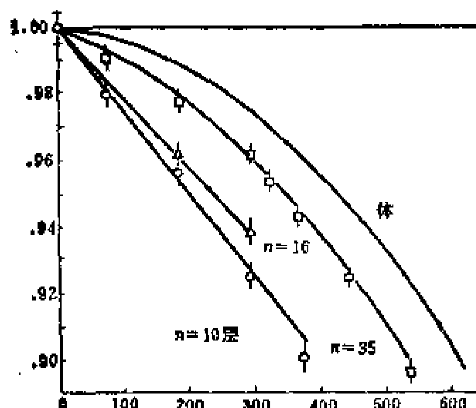


图 11.3.17 三个厚度不同的外延(110) ^{57}Fe 膜磁化强度与温度的关系(由 H_{hf} 求得). 10 层和 16 层的曲线显示出准线性的温度依赖性,与理论预言的结果定性相符

11.3.17). 在 4.2K 时,表面层原子的超精细场、从而磁化强度大于体内的值(图 11.3.18). 所有这些结果均与理论所预言的相符.

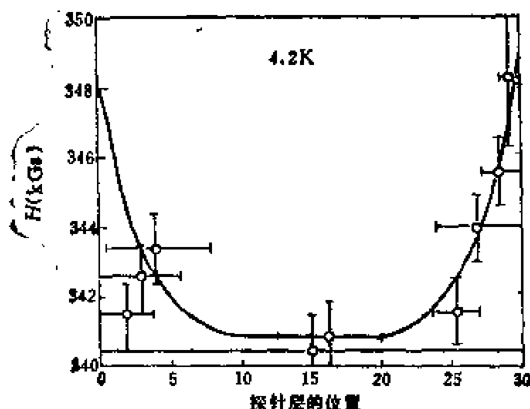


图 11.3.18 30 层的薄膜磁超精细场在 4.2K 时的分布. 横坐标为探针原子层的位置

4. 穆斯堡尔原子在晶格中的位置与状态的研究

穆斯堡尔谱对半导体中注入杂质的研究已有不少报导, 如文献[17](p. 359)提供了用它研究化合物半导体的激光退火过程的例子. 图 11.3.19(a) 是注入 $^{129}Te^{m}$ 的 GaAs 的谱, (b) 是同

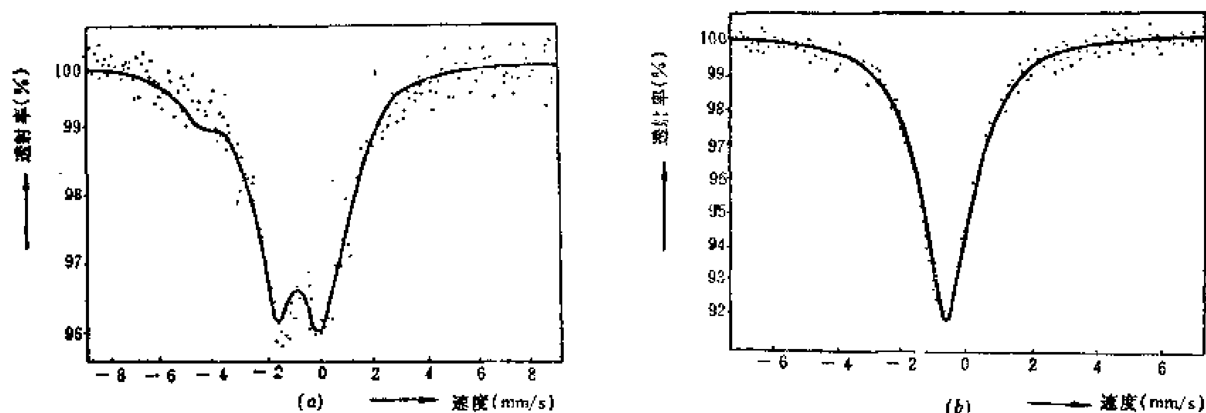


图 11.3.19 (a) Te 注入 CaAs 后测得的穆斯堡尔谱；(b) 样品激光退火后的穆斯堡尔谱

一样品激光退火后的谱，是单谱线. 因此可以得出：注入 GaAs 后的 Te 原子所处的环境是非立方对称的，因而不可能是在规则的替代位置. 激光退火后四极裂距消失说明：Te 在退火过程中被移向立方位置，这与沟道测量的结果相一致.

铁氧体的磁性阳离子在不等效晶位间的相对布居是个十分重要的问题. 忽略共振原子在不等效晶位间无反冲分数的差异和“饱和效应”，由不同晶位穆斯堡尔原子的共振谱线面积(积分强度)可确定这些离子在各晶位间的相对布居. 在 U. 贡泽尔等的专著中可找到这方面应用的大量实例.

穆斯堡尔谱是测量局域磁化强度的有力工具，其灵敏度为 $0.03\mu_B$ 的量级. 对顺磁性材料加一外磁场 $\boldsymbol{H}_{ext}$，核处感受到的磁场为

$$\boldsymbol{H}_N = \boldsymbol{H}_{ext} + \boldsymbol{H}_i,$$

$\boldsymbol{H}_i$ 是感应磁场. 若铁原子没有磁矩，$\boldsymbol{H}_i$ 为 0，从而 $\boldsymbol{H}_N$ 就等于 $\boldsymbol{H}_{ext}$；如果原子存在磁矩或由近邻顺磁原子感应的磁矩，就能观察到非 0 的 $\boldsymbol{H}_i$.

文献[17]中(p. 315)提供了用 ^{57}Fe 的 14.4keV 的 γ 射线的共振吸收研究 $Sc_2Fe_3Si_5$ 超导体中 Fe 的磁性状态的例子. 研究结果表明，$\boldsymbol{H}_i$ 为 0，因而可知在这种晶格中 Fe无磁矩. 它在低温下存在超导电性可能与它们之中的 Fe 没有磁性有关.

穆斯堡尔谱方法的主要特点是：分辨率高，灵敏度高，抗干扰能力强，对试样无破坏，实验技术较为简单，试样的制备技术也不复杂，所研究的对象可以是导体、半导体或绝缘体，试样可以是晶态或非晶态的体材料、薄膜或固体的表层，也可以是粉末、超细小颗粒，甚至是冷冻的溶液，范围之广是少见的. 主要的不足之处是：只有有限数量的核有穆斯堡尔效应，且许多还必须在低温下或在具有制备源条件的实验室内进行，使它的应用受到较多的限制，事实上，目前只有 ^{57}Fe 和 ^{119}Sn 等少数的穆斯堡尔核得到了充分的应用. 即使如此，它仍不失为固体物理研究的重要手段之一，在有些场合甚至是其他手段所不能取代的，并且随着实验技术的进一步开发，可以预期，它将不断地克服其局限性，在各研究领域发挥更大的作用.

参考书目

Wei-Kan Chu, Mayer, J. W. and Nicolet, M. A., *Backscattering Spectrometry*, 1978.

本书是背散射谱学的权威著作，推导详尽，说理清楚．并附有各种必要的数据表格，对于初学者是一本很好的教科书，附录给出各方面详尽的参考文章是进一步研究的向导．

Feldman, L. C., Mayer, J. W. *and* Picraux, S, T., *Materials Analysis by Ion Channeling*, 1982.

本书特点是层次分明，条理清楚，选材丰富，详细论述了沟道效应的原理和应用，是一本较好的入门参考书．

Mayer, J. W. and Rimini, E., *Ion Beam Handbook for Materials Analysis*, 1977.

这是专为进行离子束分析的实验人员编著的手册，数据丰富、可靠．各种计算公式叙述简洁明了．本书是各实验室必备的工具书．

任炽刚等，《质子X荧光分析和质子显微镜》，原子能出版社，1981．

本书介绍了质子荧光分析的基本原理，实验装置，定量计算方法，样品制备及应用．叙述详细，不用高深的数学和物理，可供中级科技工作者阅读．

Ziegler, F. J. et al., *New Uses of Ion Accelerators*, 1975.

本书各章出自不同作者，从各方面叙述了离子加速器在固体物理和材料科学中的应用．包括本章中没有介绍的核反应分析，离子注入等等．

P. Hautojarvi (Editor)，何元金、郁伟中译，《正电子湮没技术》，科学出版社，1983年．

这是目前国内唯一的关于正电子湮没技术的译著．

U. 贡泽尔著，徐英庭、李国栋译，《穆斯堡尔谱学》，科学出版社，1979年．

该书对穆斯堡尔谱学原理及其在化学，磁学，生物医学，物理冶金学等方面的应用进行了介绍．各章均由在该领域长期从事穆斯堡尔谱学研究的专学撰写．

V. GBhide, *Mössbauer Effect and Its Applications*, Tata McGraw Hill, New Delhi, 1973.

该书对穆斯堡尔效应的经典理论，量子理论及谱仪原理，实验装置进行了较详细的叙述．对穆斯堡尔效应在晶格动力学，磁学，化学，铁电体，生物学等方面的应用均进行了较全面深入的概括．

T. C. G. ibb, *Principle of Mössbauer Spectroscopy*, 1976.

该书侧重于化学方面的应用，介绍了穆斯堡尔效应、超精细相互作用以及利用它来研究分子结构、电子结构．动力学效应，氧化物及有关系统，生物系统，金属合金及金属间化合物等．

参考文献

[1] Feldman, L. C. et al., *Physics of Mordern Materials Analysis* (1982).

[2] Kumakhov, M. A. *and* Komarov, F. F., *Energy Loss and Ion Ranges in Solids* (1981).

[3] 杨福家等，物理学进展，Vol. 2, No. 2 (1982), p. 159-177.

[4] G. Cater and Grant, W. A., *Ion Implantation of Semiconductors*, chap. 4 (1976).

[5] D. V. Morgan (*ed.*), *Channeling* (1973)

[6] S. A. E. Johansson and T. B. Johansson, *Nuclear Instruments and Methods*, Vol. 137 (1976), p. 473-516.

[7] *Nuclear Instruments and Methods*, Vol. 181 (1981), No. 1-3, Conf. proc.

[8] 王克明等，中国科学，A辑(1985), No. 7, p 596-601.

[9] P. Hautojärvi et al., *Philos. Mag.*, Vol. 35 (1977) 973.

[10] A. A. Mannel et al., *Proceeding of the Sixth International Conference on Positron Annihilation* (1982) 281.

[11] W. Brant (edit), *Positron Solid State Physics*, North-Holland Publishing Company, Amsterdam(1983).
[12] 何元金、郁伟中, 物理, Vol, 11No. 4(1982)241.
[13] S. Dannefer, D. Kerr, B. G. Hogg, *J. Appl. Phys.*, Vol. 54(1983)155.
[14] B. V. Kobrin et al., *Phys. Scr.*, Vol. 29(1984)276.
[15] 赵南明等, 核技术, No. 6(1982)65.
[16] R. L. Cohen, *Applications of Mössbauer Spectroscopy* Vol. I. (1976).
[17] E. N. Kaufmann and G. K. Shenoy, *Nuclear and Electron Resonance Spectroscopies Applied to Materials Science*(1981), Elsevier North Holland *Inc.*
[18] J. C. Walker, *Proc. Intern. Conf. on Appl. Mössbauer Effect*(1982), p21.

第十二章　固体物理的高压研究方法

苏文辉　董维义
（吉林大学物理系）

原子间距是决定凝聚态物质性质的最基本的参数之一．压强的最基本效应是缩短原子间距从而引起物质性质的变化．

若干年以来尤其是二十多年来，高压研究已发展成为涉及物理学和化学现象以及它们之间的相互联系和预言某些内容的学科之间的活跃领域．各方面的成果业已证明，对于理解自然界中以多种不同方式形成的凝聚态物理而言，压强是一愈来愈强有力的通用探测手段．在物理学、化学、材料科学、地球科学及其它性质上有密切联系的领域中，高压研究能引导人们更好地理解大气压下的性质和现象以及只有在高压环境下才能出现的新效应．后者包括新相的产生，新物质的合成，电子和离子新的有序态的形成等等．因此，高压研究应是研究物质性质的重要组成部分，压强与温度一样成为材料性质研究中的决定性的变量．

近几年，高压领域正进入最令人兴奋的时期．环顾下述几方面的进展，将有助于加深这一认识．

高压装置、压力范围、静水压技术、压力标定精度等方面的最新进展，特别是以金刚石为压砧和窗口的金刚石对顶砧微型压机的使用，正在扩展这一领域的前沿；在不断提高了的压力和温度范围内，配合各种近代测试手段（光及中子散射、快速光谱及回旋加速器等），可能用来进行较精密的微观性质的测量；在理论与高压实验紧密结合的新进展，使得人们能计算某些有深远意义的课题，从原理出发计算总能量和能带结构方面就给人以深刻的印象．

目前，静态高压技术主要向两个方向发展．一是为了适应高温高压下合成超硬材料、新矿物及其它新型材料的需要，设计建造具有更大高压腔体积的大吨位压机，即向大型化方向发展．许多国家建造了几吨级压机，有的高达 50kt，这类压机可在数十至数百 cm^3 压腔内产生 5～10GPa．二是为了获得更高压强并同时进行各种物理性质的测量，向小型化方向发展．目前以已知最硬的和透过各种电磁辐射的金刚石为窗口和压砧材料的微型金刚石压机的高压技术和测量技术发展很快，已获得了 280GPa 的可标定压力（85 年，美国卡内基研究院地球物理实验室）和以固化氢、氦、氖、氩为传压介质的 60GPa 的静水压力．预计在本世纪内可达内地核的压力和温度条件（360GPa、3000～5000℃）．

可利用常压下的各种测量手段来测量固体材料在不同压力下表现出来的性质．在超硬材料合成方面，主要是在高温高压环境下合成人造金刚石和立方氮化硼．研究重点是通过金刚石生长机理、杂质和缺陷对金刚石强度的影响及工艺的研究，改善金刚石质量，研制新品种，同时注意

研究提高金刚石、立方氮化硼烧结体磨削比的方法.

压致相变和新材料的研究受到普遍重视. 到目前为止，元素周期表上只有少数元素尚未发现存在高压相. 典型离子晶体、半导体化合物、铁电体等的相变的系统研究已获得一些规律性的认识. 目前对非晶态物质、层状二维化合物、稀土化合物、有机物、氮化物、硼化物及硫化物的研究颇受重视. 其兴趣主要在于寻找高温超导体，含氢高储能材料，高热导率材料、增韧高强度工程陶瓷、高功率半导体、压致可调谐激光晶体及具有其它优异性能的新材料. 金属氢被预言为高温超导体，在 60GPa 下测量了固化分子氢的喇曼与红外谱，但直到 100GPa 还未发现向金属态的转变. 当前应当注重研究同种元素的双原子分子晶体(特别是 Br_2 和 Cl_2 以补充现有的 I_2 的研究成果)及相同结构的离子晶体(如 TlCl, TlBr, TlI, $PbCl_2$, $PbBr_2$, PbI_2 等)的绝缘体⟶导体的转变，其结果应能大体上阐明有关金属氢问题的一些可能现象. 这一工作应包括系统地研究双原子分子的振动和进动谱随压力变化的发展趋势，因为它可能涉及到预期的分子绝缘体⟶分子金属⟶原子金属这一系列的压致相变.

高压下原子和分子间相互作用及状态方程的研究，可为国防工程、新武器研制和新材料设计提供基本数据，在这方面已获得了一些系统性的成果. 对复杂的矿物和岩石在 4.5GPa 下，对元素和简单化合物在 30GPa 下测得了大量数据. 只有几十种物质的静态数据超过 50GPa. 目前，对轻物质、固化气体、地球内部可能物质、矿物、稀土和锕系元素及其他化合物等的高压状态方程的研究正引起注意.

近十年来，高压能谱方面的研究相当活跃. 红宝石中铬离子发射谱随压力的红移已被用来做为 180GPa 之内的压力标定. 过渡金属和稀土离子发射谱的研究对固体发光机制的理解和新型发光材料的探索十分重要，已取得了有意义的进展. 压力对固体的电子谱、声子谱、激子谱的影响的研究，对于了解高压下电子和晶体的结构与相变、发展新型材料十分重要. 目前应特别注意研究金属中的 s→d，f→d 的电子压致相变及复合材料(特别是半导体、超晶格、非晶材料、玻璃、高分子和合成金属)的电子结构的研究，以便更好地理解和利用这些材料.

固体物理的高压研究方法概括起来讲就是把高压设备与常规的实验方法相配合，研究压力作用下的物质的有关性质. 因此，进行固体物理的高压研究，高压技术与高压物理两个方面是相辅相成的，不可偏废.

§12.1 静态高压的产生和测量

12.1.1 静态高压的产生

1. 活塞圆筒方法

活塞圆筒装置是产生高压的一种最早采用和最简单的方法. 它能够达到的极限压强，由圆筒的爆裂强度、活塞的抗碎强度及密封状况决定. 当然，在密封良好的情况下，由前两者决定. 目前有支撑的活塞圆筒装置（多环圆筒，并对圆筒进行轴向支撑，对活塞提供径向支撑）可达 3.0GPa[1]，早期的活塞圆筒里由一端封死的圆筒和一个与其滑配合的活塞组成. 活塞下端面、圆

筒内壁和筒底内壁组成的封闭空间为高压腔，腔内装人样品和传压介质.

(1) 厚壁圆筒

若圆筒的外径($r_外$)与其内径($r_内$)的比值($K=r_外/r_内$)大于 1.10，称之为厚壁圆筒.

当圆筒内的样品受到挤压时，作用在圆筒内表面上的压力就在圆筒壁内部产生径向压应力和环向拉伸应力. 两者在内壁处都有最大值，随着沿径向向外壁移动，两者都减小，但环向拉应力总大于径向压应力. 当高压腔内的压力升高时，筒壁内部各处的应力也随之增大，筒壁内层首先屈服，按着 Von Mises 强度理论，使筒壁不发生塑性形变的最大腔内压强为

$$P_e=\frac{\sigma_s}{\sqrt{3}}\cdot\frac{K^2-1}{K^2}, \tag{12.1.1}$$

式中 σ_s 为圆筒材料的拉伸屈服限.

当圆筒壁内层屈服后，其外层仍处于弹性状态. 高压腔内压力再升高时，弹性—塑性区边界将向外移动，即塑性层厚度将增加，但其内部应力并不增加，外部的弹性层保护着内部的塑性层不致破坏. 腔内压力继续增大时，塑性层可扩至圆筒的外壁，此时腔内压强约为

$$P_p=\frac{2}{\sqrt{3}}\sigma_s\ln K \tag{12.1.2}$$

此式说明，圆筒达到完全塑性之前所能承受的最大内压比 P_e 高得多，K 增大时，P_p 比 K 增大的慢. 因此，用增大 K 来提高 P_p 不是好办法. 一般 K 取 4～5. 当圆筒达到完全塑性状态之后，再增大内压，它将很快爆裂. 此时腔内压强为

$$P_B=2\sigma_b\frac{K-1}{K+1}, \tag{12.1.3}$$

式中 σ_b 为材料拉伸强度极限.

有关圆筒的应力分析，请看所列参考书.

(2) 提高圆筒抗内压的方法

对圆筒施加外部压力可提高共抗内压的能力，主要有三种方法.

① 箍环. 一般用两个箍环逐次把内部压缸(硬质合金圆筒)箍紧，形成一组合圆筒. 组装之前，内箍环的内径略小于压缸的外径，外箍环的内径略小于内箍环的外径(例如小 0.4%). 这些内外径之差通称为过盈量. 由于过盈存在，装配之后，压缸和箍环中会产生装配应力，使得压缸内壁在弹性限度内处于高度压缩状态，而外层箍环则处于弹性拉伸状态. 加压时，作用在压缸内壁上的压力必须首先克服缸壁内的装配应力，然后才能使压缸在环向受拉，于是，大大地提高了压缸所能承受的内压力. 可通过加热外环使之膨胀，然后套在内环上，或采取机械加压方式，把带有一定锥度的内、外环压装成组合圆筒，组合圆筒积蓄了很大的能量，故最外层要套上一软钢制的安全环，以防箍环断裂时发生危险.

② 施加静水压. 把小活塞圆筒装置放人大活塞圆筒的压腔内. 大活塞圆筒内的受压介质对其内部的小活塞和小圆筒施加支撑压力，当用做支撑的静水压达到了 3GPa 时，可使小圆筒承受 10GPa 的内压.

③ 在加压同时，逐渐把外表面呈圆锥面的压缸压入一支撑钢块中．从图 12.1.1 中看出，支撑压强 $P=F/\pi(r_2^2-r_1^2)$．式中 F 为总推力，它包括施加到压缸内部活塞上的负载和施加给圆筒的推进力．圆筒的材料视实验需要而定．金刚石和铍是透 X 光的；蓝宝石和金刚石可透过范围很宽的可见光与红外线；铍铜合金是非磁性的；烧结铝在适当支撑下，5GPa 时能经得住 1000°C的高温；某些铝合金能透过中子．活塞材料一般选用碳化钨．

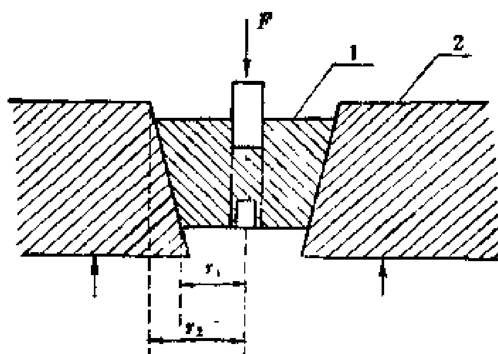


图 12.1.1 支撑圆筒1．外表面为锥面的圆筒压缸2．支撑钢块

(3) 密封方法

高压腔的密封是获得高压或在某些情况下获得静水压的关键问题．这里介绍三种基本的自密封装置．

① Poulter 密封．这是一种最简单的填塞式自密封装置，如图 12.1.2 所示．紧贴活塞端面处放置一与圆筒内膛紧密配合的橡胶塞．高压腔内流体传压介质的压力使橡皮塞沿圆筒径向膨胀，密封住活塞与圆筒之间的微小缝隙．它能保持住十分之几 GPa 的压强．此法更换橡胶塞子较困难．且不适于用在粘滞性较低的传压介质中．

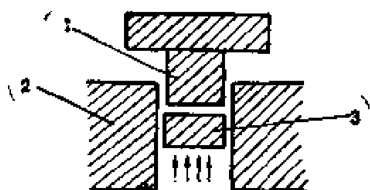


图 12.1.2 Poulter 密封1．活塞2．圆筒3．橡皮塞

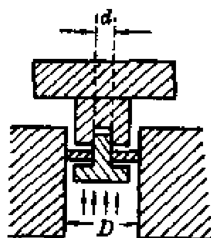


图 12.1.3 Bridgman 无支撑区密封

② Bridgman 密封．采用 Bridgman 首先定义的“无支撑区密封原理”．如图 12.1.3 所示，如果倒置“T”形件的“头”与浮置着的杆的直径分别为 D 和 d，则无支撑区的面积为：$\pi d^2/4$，而作用在“T”形件“头”上的总压力 $P_i\pi D^2/4$ 全部传递到面积为 $\pi(D^2-d^2)/4$ 的密封垫上，所以封垫上的压强为

$$P_{seal}=P_i\frac{D^2}{D^2-d^2}. \tag{12.1.4}$$

可见密封垫上的压强始终高于压腔内的压强 P_i，从而达到密封目的．

在常温和3GPa以下,用薄橡胶夹在两个退火铜环或软钢环中间组成密封垫.高温时用钢或铅代替橡胶.为减小摩擦,可尽量减小垫的厚度,"T"形件的杆上挑有螺纹,以便卸压后可方便地把此件取出来,此种密封的主要缺点是,当密封垫上的压力过大时,"T"形件会沿无支撑区崩断,或者密封区附近的圆筒壁受到超过弹性限度的压缩.一般取$d=\frac{1}{2}D$.

(3) O-环密封.此种密封的结构与操作都很简单.选用材料可以是氯丁橡胶、尼龙,或类似的材料.把它们装到活塞上的或者圆筒壁上的槽里,如图12.1.4所示.为获得更高的压强,可利用两三个O环共同起密封作用.从前面O环漏出的流体,被后面的O环密封,则前一O环两侧都有压力作用,阻止了进一步的泄漏.一般槽深为O环厚的0.8倍.此种密封的优点是:当活塞退出圆筒时,O环也跟着一起退出.缺点是:由于活塞或圆筒上开了槽,或多或少地降低了它们的强度.

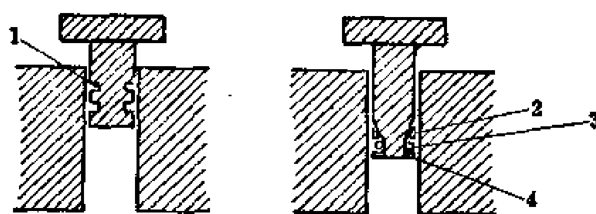


图12.1.4 密封
(a) O环密封　(b) O环与三角环密封
1,2为O环;3为三角环;4为阻挡环

为了防止橡胶O环被挤进活塞与圆筒的余隙中去,用磷青铜或铍铜合金制成截面为三角形Δ环,置于O环后方.Δ环与单个O环配合使用,至少可用到1.0GPa.

有关高压容器和高压管道连接时的密封及高压阀门等,请参阅所列参考书.

(4) 传压介质

为了获得真正的静水压,高压腔内需用流体作传压介质.一般要求传压介质有下述特性:不与样品起化学作用、压缩率低、电绝缘、良好的热稳定性和热绝缘性、对各种电磁辐射透明度高、凝固压强高、粘滞性低等.任何一种传压介质都不可能同时具备上述各种优良特性,在实际工作中,只能根据实验的需要对这些性质作折衷的选择.

最普遍使用的液体传压介质为低浓度酒精、煤油、戊烷、异戊烷及轻矿物油.它们都是电绝缘体,对一般固体材料的化学效应可忽略.异戊烷的压力凝固点为2.0GPa,1:1的戊烷与异戊烷的混合液,大约在6.5GPa时尚能保持为液态.常温下体积比为4:1的甲、乙醇混合液,静水压可达10.4GPa[2].甲醇、乙醇和水按体积比1:3:16的混合液,可获得14.6GPa的静水压.CS_2可作为中子衍射实验中的传压介质、室温下其压力凝固点为1.2GPa.

一般地说,气体是获得理想静水压的好传压介质,但因其极易压缩,故存贮的能量极高,一旦密封出了问题,就可能发生危险.此外,通常使用的氢、氮、氦气能使某些合金钢脆化(不锈钢除外),氦气还可渗透到非孔材料中去,因而上述气体并不是理想的气体传压介质.氩气是较适宜

的气体传压介质、Ar、N、H、^{4}He 等气体在 25°C 时的固化压强分别为 1.4、2.4、5.5 和 12.0GPa.

另一个能获得静水压或准静水压的可行途径是利用固化轻气体或惰性气体作传压介质. 实验发现，高压腔中固化氢各种的压强差在 63.0GPa 时为 0.6%；固化氦在 60.0GPa 下的非静水压误差为 0.4GPa；固化氖可获得 14.4GPa 的静水压；固态氙在高压腔中各处的压强与其平均值 60.6GPa 的最大偏差不超过 0.86GPa. 又由于氙对 X 光有较强的散射，也可兼作压强的内标物质.

2. 对顶砧装置

无支撑活塞圆筒装置的极限压强为 500GPa，为了获得更高的压强，必须对活塞和圆筒都提供支撑. 由于这种支撑装置组装起来比较复杂，测量比较困难，限制了它的广泛应用.

Bridgman 根据大质量支撑原理，取消了起遏制作用的圆筒，改用两个相对着的截角锥形(砧形)“活塞”(亦称顶锤)，通过单轴加载在它们之间产生高压，其压强近 20 GPa.

(1) Bridgman 对顶砧

假若在大物体的一小块面积上产生高压，由于其周围材料支撑的作用，物体可承受比其名义抗压强度高几倍的压缩应力，这一事实即为大质量支撑原理. 如图 12.1.5 所示. 在两个截角锥体的小砧面之间所产生的高压应力将成扇形向锥体内部散开，其结果是半径大的薄层内的分子间应力小于半径较小的薄层内的分子间应力，因此，提高了顶锤的抗压能力. 砧形顶锤的大质量支撑效果，显然与锥角有密切关系. 由图 12.1.6 的实验结果[3]可知，锥角越大支撑效果越好. 锥角退化为零时，增强倍数降至 1. 当锥半角超过 70° 时，强度可增加 2～3 倍. 通常对顶砧锥半角近于 80°.

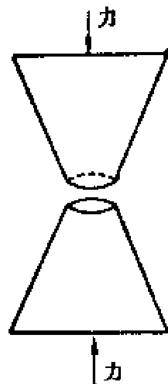


图 12.1.5 截头“活塞”

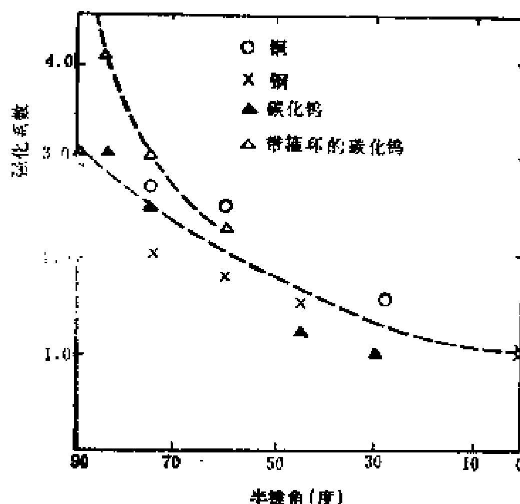


图 12.1.6 锥半角与强化系数的关系

此类顶锤受轴向负荷时，沿轴向被压缩，沿径向要膨胀，即其内部产生轴向压缩应力和环向拉伸应力. 当顶锤的薄弱部分承受不了拉应力作用时，会在其侧面造成宫灯骨架形的裂纹，最终使顶锤大致沿通过其轴线的平面劈裂.

用一组箍环箍在顶锤柱形部分的侧面，见图 12.1.7，可防止这类损坏. 顶锤、各箍环之间

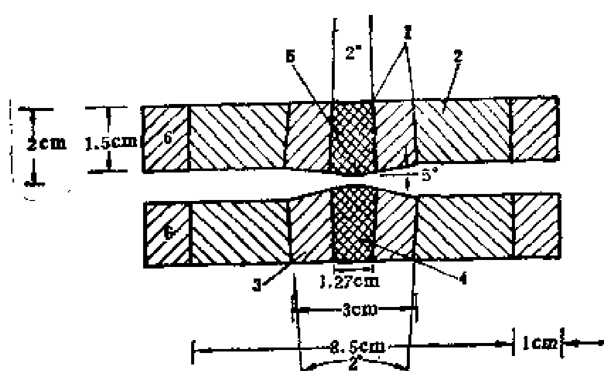


图 12.1.7 高压用 Bridgman 压砧图解

1 为1%过盈楼合面；2,3 为箍环E_n39B(Rc48)；4 为碳化铝砧；5 为砧面；6 为软钢环

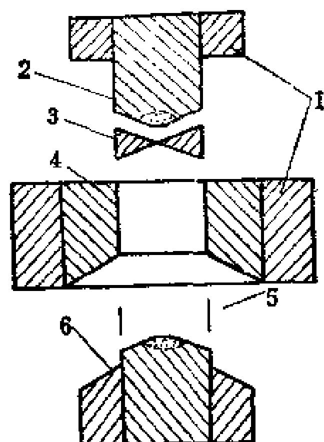


图 12.1.8 Balchan 与 Drickamer 的有支撑压砧装置图解. 虚线表示 Bundy 装置中结金刚石的界限.

1. 钢套；2. 硬质合金顶锤；3. 叶腊石碗；4. 硬质合金压缸；5. 云母绝缘套；6. 酚醛塑料绝缘环

都实用过盈配合、过盈量为 1%，最外层为软钢安全环．加箍环的效果见图 12.1.6.

使用对顶砧装置时，要保持两砧面极好地互相平行，否则顶锤的损坏率极高!

加箍环后，砧形顶锤的最薄弱部分便是锥形部分的侧面，常见的损坏是大致平行于锥面的劈裂，即沿锥面崩掉一层．Drickamer 利用软固体（如叶腊石）对锥面进行支撑，这种装置（见图 12.1.8）实际上是对顶砧与活塞圆筒的杂化装置[4,5]，又称为有支撑的 Bridgman 压砧．它可产生 25.0 GPa 的高压，Bundy 把烧结金刚石镶在顶锤前部（图 12.1.8 中打点部分）使压强上限超过 40.0 GPa.

在对顶砧装置中，为了使样品区域的压强趋于均匀，必须使用密封垫．假使密封垫是一个与砧面同样大小的圆盘，其厚度 h 很小，在砧面为刚性、封垫完全屈服的条件下，由 Tresca 判据进行应力分析可得[6]：

$$\sigma_z=\sigma_s e^{2f(a-r)/h}, \tag{12.1.5}$$

式中 σ_s 为压缩屈服极限，f 为砧面与密封垫间摩擦系数，a 为圆盘半径，σ_z 为垂直砧面方向的应力．可见密封垫中的压强只与到圆盘中心的距离有关．该挤压后，密封垫的中心处压力最高，圆盘边缘处的压力接近零（实际上与密封垫材料的抗切强度大致相等，通常密封垫材料的抗切强度为百分之几 GPa，可忽略）．当压力增大到某值，边缘附近的环形区域内的材料将发生塑性流动，有少量材料被挤出．当砧面与密封垫间的摩擦力等于密封垫的抗切强度时，流动停止．由于摩擦力的逐次支撑作用，便在塑性流动区内出现压力梯度，压强从外部向中心逐渐增高，于是，在封垫中心区域可保持一压强基本均匀的高压区．若把密封垫的中心区换成样品，压力分布情况大体相同，这样样品可受到较为均匀的压力.

可以证明，密封垫中的压力梯度与封垫材料的抗切强度成正比与封垫厚度成反比．因此，为了有效地进行高压密封，封垫的厚度要足够的小，抗切强度要足够的大．但薄的密封垫使顶锤推进距离小，不利于产生高压．一般，在保证密封前提下，选取尽可能厚的密封垫.

使用密封垫后，必然在密封垫区域消耗掉一部分负荷，若封垫是不易压缩的，就将消耗掉大部分负荷．为了不防碍对样品加压，密封垫必须是易于压缩的．就是说既要求密封垫有高的抗切强度又要求易于压缩．这两个要求是相互矛盾的、不能同时满足，需根据实验要求折衷处理．

高压实验中，材料的抗切强度不是固定不变的，与所受压力有关，随压力增加而增加．抗切强度与压应力的比通常称为内摩擦系数．好的密封垫材料并不需要在低压下有高的抗切强度，但必须有大的内摩擦系数，在高压下有高的抗切强度．

除了要求密封材料有容易压缩、有高的内摩擦系数、与砧面间有较大的表面摩擦及厚度小之外，通常还应满足其他一些条件，如应是电绝缘体、有高的熔点、对顶锤有强的支撑作用等．因此，寻找合适的密封材料（包括天然的、合成的或复合材料）是件很有意义的工作．目前使用的好的密封垫材料是天然叶腊石，此外还有滑石、氮化硼、硼与氢化锂的混合物（硼 85%、氢化锂 15%）以及 50～60%的氧化镁与环氧树脂混合的材料．最后这种材料产生高压的效率比叶腊石高 25%，但高温下电学性质与机械性能却不理想．

为了使固态样品受到的压力尽可能接近于静水压力，一般不用顶锤直接挤压样品，而是通过传压介质对样品加压．由于对顶砧装置获得的压强比较高，液体传压介质在高压下会固化，故只好用一些抗切强度比较小的软固体做传压介质．在高温高压条件下，需要热绝缘，则更需要使用固体传压介质．

固态氯化银的抗切强度很低，用它做传压介质接近静水压，但它对很多材料具有化学腐蚀性，且温度超过六、七百度时会分解，因而它的使用受到一定限制．六方氮化硼的传压性能介于滑石与叶腊石之间，其热稳定性、化学稳定性和电绝缘性能优于叶腊石和滑石，杂质也很少，但热绝缘性差，价格昂贵．叶腊石是一种天然含水铝硅酸盐，主要成分是 $Al_2O_3\cdot4SiO_2\cdot H_2O$，具有层状复杂结构，弹性很小．由于层间可以滑移，所以容易流动和进行机械加工．常压下熔点为1400℃，当压力为 5.0～6.0GPa 时，其熔点超过 3000℃．常温常压下电阻率约为 10^6～$10^7\Omega m$，随着压力和温度的升高有所下降，在合成金刚石的温度和压力条件下，电阻率降至 100 Ωcm，仍能很好的起到电绝缘作用．叶腊石热导率很低，随温度压力改变不大．叶腊石的综合性能很好，被广泛用于高温高压装置中．然而，在受压条件下，叶腊石仍为多孔材料，因此，它不能用来盛装传压液体，这种情况要改用金属作密封垫．

（2）金刚石对顶砧

① 结构与原理

金刚石对顶砧装置已为各国高压实验室普遍采用．金刚石是已知物质中硬度最高的（6000～10000BHN），有利于产生更高的压力，对各种电磁辐射（γ射线、X射线、紫外、可见、直到红外）具有良好的透明性能，有利于各种测量．因此，单晶金刚石被用来做 Bridgman 型的对顶砧同时又作为观察窗口，可作穆斯堡尔、X射线、光散射及电学等的高、低温下的高压研究．

1977 年我国有了第一台微型金刚石对顶砧装置[7]，压强可达 30GPa 以上，以后又制造出更高压强的装置[8]．这里介绍我们仿毛河光、贝尔的 MBC 型 diamond cell[9]作少许改动后自制的金刚石对顶砧微型压机，其静态压强达 132GPa[5]．

压机总体图见图 12.1.9. 上下压砧(兼窗口)为表面抛光的宝石级天然金刚石，每颗重约0.3 gl(克拉)，(1gl=0.2g)，压砧砧面加工成正十六边形，其最大对角线长约 0.5mm(见图 12.1.10 (c)). 用环氧树脂把金刚石压砧粘结到半圆柱形的摇床的平面上，摇床带有实验所需的通光孔，作为X射线用的摇床，开有 80°角的扁槽形孔，其它实验可根据需要开有大小不同的圆锥形孔. 金刚石压砧和摇床之间需垫上一片也有通光孔的锆箔(厚约 25 μm)进行软接触. 摇床和活塞与圆筒上的摇床槽要加工成面接触，通过调节摇床槽顶端螺丝(下称顶丝)把摇床固定在槽内. 在组装活塞与圆筒时必须使两摇床的轴线互相垂直，这样，摇床可绕两相互垂直的 x、y 轴转动(图 12.1.10,(b)所示的 x_r 与 y_r 自由度)，可通过调节顶丝使摇床沿 x、y 轴方向平动(图 12.1.10,(b)所示的 x_t 与 y_t 自由度)，可通过 x_t、y_t 的平动调节使上下金刚石同心，通过 x_r、y_r 的转动调节使两砧面平行.

压机工作原理是(参见图 12.1.9)把砧面同心度和平行度调整好的活塞与圆筒装上样品后组装在一起，放入机体孔中，然后旋转加压螺栓 7，依靠杠杆作用驱动活塞沿圆筒轴线运动，从而在

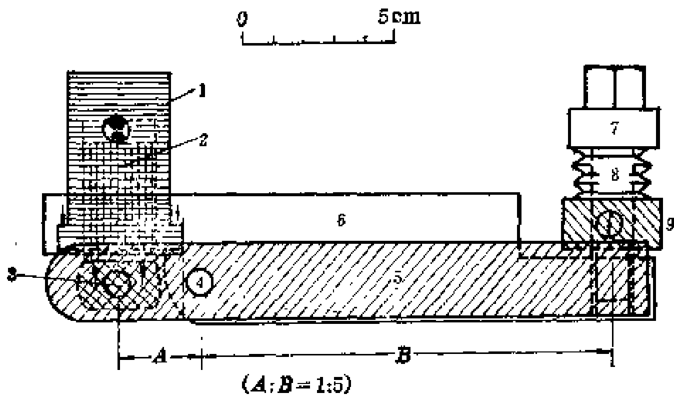


图 12.1.9 金刚石对顶砧压机

1. 圆筒 2. 活塞 3. 加压块 4. 杠杆支轮 5. 杠杆臂 6. 机体 7. 加压螺栓 8. 碟形弹簧 9. 弹簧座

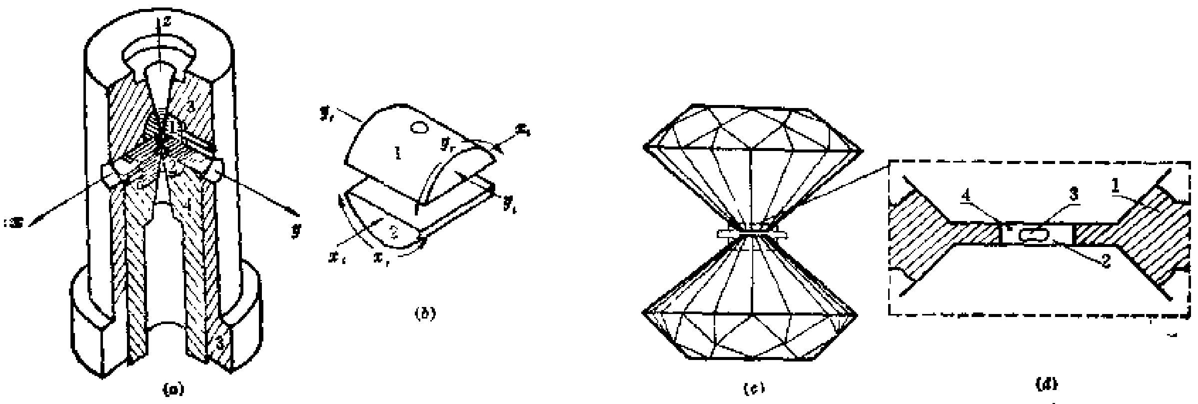


图 12.1.10 压机核心部分图解

(a) 高压池剖面图：1. 上摇床 2. 下摇床 3. 圆筒 4. 活塞

(b) 摇床分解图(x_t、y_t、x_r、y_r 四个可调自由度)

(c) 金刚石做为压砧和窗口的高压腔略图

(d) 高压腔放大图：1. 密封垫 2. 传压介质 3. 样品 4. 红宝石

两金刚石砧砧面间产生高压(高压腔见图 12.1.10(c),(d)).

② 调整技术

若压机加工已达到了设计要求，那么金刚石压砧粘结得是否正确便是能否获得高压的决定性因素之一．粘结压砧的技术要求是，在压砧底面、锆箔、摇床平面三者紧密接触条件下，使压砧砧面中心与摇床通光孔的中心轴线重合．

首先剪一块比压砧底面略大的锆箔，用去污剂情况锆片、压砧、摇床，尤其要注意压砧底面和摇床通光孔的清洗，用显微镜检查是否洁净．不干净会影响粘结质量和弱信号的测量．然后把锆箔放到摇床的平面上，使其中心基本上与通光孔的中心相重合，用针沿通光孔刺破锆箔，使针的一部分插入通光孔中并做“进动”，这样会使被刺破并进入通光孔中的那部分锆箔紧贴在通光孔壁上，既保证了光路畅通又使锆箔不致于脱离开摇床．最后把带有锆箔的摇床及压砧放入图12.1.11所示的工装中．

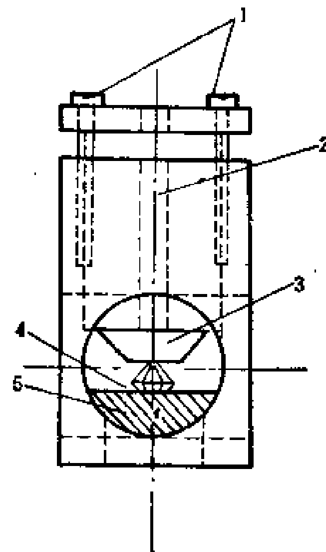


图 12.1.11　工装示意图

1. 固紧螺丝　2. 观测孔　3. 玻璃块　4. 锆箔　5. 摇床

先用目测，使摇床平面与工装底面平行，金刚石压砧基本上放在锆箔中央．旋动螺丝 1，使玻璃块 3 轻轻压住压砧(压紧的程度是在翻转工装时既保证压砧和摇床不掉下来，又保证压砧能沿摇床平面移动)．

组装好的工装，用卡尺分别测量摇床平面的两边与工装底面的距离，看它们是否相等，以便确定摇床平面是否与工装底面平行，若不平行，必须调节到平行．

把调节平行了的工装放在立体显微镜下，通过观测孔 2 检查压砧砧面与摇床通光孔的像是否同心，来确定砧面中心是否与摇床通光孔中心重合．若不重合，用镊子夹住压砧使之轻微移动，直至重合．再回头检查摇床平面与工装底面的平行状态是否破坏．再检查砧面中心是否与通光孔中心重合．反复几次就会达到要求．此后，旋紧固紧螺丝，使压砧、锆箔、摇床压得更紧，以防止用环氧树脂粘结时，树脂流到压砧底面与摇床之间．用针把调好的环氧树脂抹到压砧底面边缘，用树脂把压砧与摇床粘接起来．待树脂干固后，可把粘有压砧的摇床从工装中取出，即可装入摇床槽中．

两压砧砧面是否同心且平行，是获得高压的另一决定因素．要选取粘面尺寸基本相同的两块金刚石压砧粘结到摇床上．把粘接好的两只摇床分别放入活塞的和圆筒的摇床内，用目测法使摇床平面与活塞和圆筒的平面平行，然后用顶丝把摇床固紧，越紧越好，以顶丝不脱扣为准．这样，摇床不易改变其方位．用浸有酒精的透镜纸清洗两砧面，以便调节时能看清两砧面的相对位置和等厚干涉条纹．是否干净可用显微镜检查．

为了提高金刚石压砧的使用寿命，获得较高的压力和良好的密封，要求两金刚石砧面既同心

又平行．这是压机能否工作的关键一环．为了便于调整两金刚石砧面的同心与平行，要求活塞与圆筒定位(如前所述，两摇床轴线互相垂直)地套在一起．特别要强调的是，把活塞装入圆筒时，一定要缓慢推进，并通过圆筒侧壁的观察孔进行监视，当两砧面快要接触时，更要缓慢推进，以保证两砧面轻轻接触而不发生任何轻微的碰撞！否则金刚石压砧容易破损．

把套装好的活塞与圆筒放在显微镜下(移动过程中保持两砧面始终接触，不能分开)，通过圆筒壁上的观察孔检查两砧面是否同心．根据所看到的两钻面的像的相对位置来确定如何调整 x_t 和 y_t 两个自由度，然后分开活塞与圆筒调整之，这样反复几次后，两钻面便基本上同心了．

透明物体的两个相互接触的平面不平行时会出现等厚干涉条纹；平行时，无干涉条纹且呈现相同的干涉颜色(白光照明时)；通过这一干涉现象来调整两钻面的平行度．在显微镜下通过通光孔(活塞和圆筒上均有与摇床对准的通光孔)观察基本同心的定位套装的活塞与圆筒的两钻面间的等厚干涉条纹，平行度越差，干涉条纹越密集．应根据干涉条纹的取向及所用显微镜成正像还是成倒像来确定两钻面在哪个方向相接触(其反方向两个钻面相分离)，同时根据圆筒和活塞的方位便可确定调节 x_r 还是 y_r 及向哪个方向调整，有时可能需 x_r 和 y_r 都要调整之，才可达到平行．

例如，所观察到的干涉图样是圆筒和活塞的方位如图 12.1.12 所示，若所用显微镜成倒像，则根据彩色等厚干涉条纹可知：两砧面所成的像(图中以圆表示)为左方相接触，右方相分离．由于显微镜成倒像，所以实际为砧面的右方相接触，左方相分离．根据两摇床的方位，应调整 y_r 这一自由度(与摇床转动自由度)，调整方向是使上摇床平面的外法线(图中为垂直纸面向下)向"负 z 轴"(图中 z 轴正方向是垂直纸面向上)靠拢．在记住圆筒和活塞方位的条件下，分开活塞与圆筒，用工具轻轻敲打上摇床的右半部边缘．一般说来，一次是不可能把两砧面调整平行的，象这样，根据干涉条纹图样和活塞圆筒方位，反复调整数次，可达到平行．

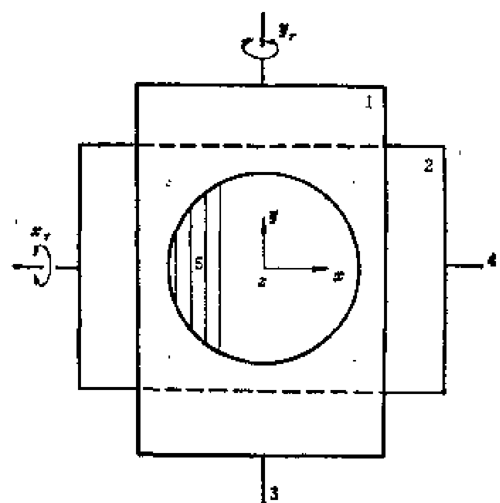


图 12.1.12 砧面间等厚干涉条纹示意图

1. 上摇床 2. 下摇床 3. 顶丝 4. 顶丝(活塞上的) 5. 干涉条纹

当平行度调整好时，可能原来的同心度受到了破坏．这时需要重新调整 x_t 或 y_t，使之同心．然后再进行平行度调整．如此反复多次，直至砧面间无干涉条纹且呈现同一干涉色同时又同心为止．

经验告诉我们，每调整一次摇床，都必须用调整工具敲打摇床轴线方向的两端，以保证使摇床与摇床槽实现面接触，否则，一加压，平行度便破坏了．

③ 垫片技术

为了获得静水压，必须在金刚石对顶砧压机中使用带孔的金属密封垫片(以下简称垫片)，由该孔与上下砧面组成高压腔(见图 12.1.10(d))．垫片一般用厚约 0.2mm 左右合金钢片，打一直

径为 0.2～0.25mm 的孔．一般地说，垫片越硬越容易获得高压．

将带孔垫片用夹具固定在活塞上，使垫片与砧面紧密接触上，用目测，使垫片孔位于见面上，见图 12.1.13．

为了使垫片孔位于砧面中心，把装上垫片的活塞倒置于立体显微镜下，观察孔与砧面的相对位置，移动垫片，使孔的像位于砧面像的中心．也可在装垫片之前，在显微镜下置一红宝石微粒（10 μm 左右）于砧面中心，以它做为参照物，然后装上带孔垫片，调整垫片位置，使红宝石微粒处于孔的中心．

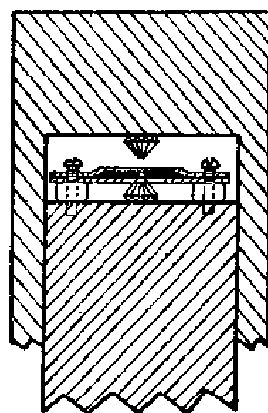


图 12.1.13　垫片夹具

当所做实验要求压力较高时，垫片需先经预压硬化．往调整好的垫片孔中注入水，一定要装满（可用显微镜检查）．然后，在显微镜下加压．加压到一定程度，垫片孔便扩大，此时需卸点儿压，水便会流出一部分．再继续加压，此次开始时孔会缩小，当继续加压，孔又会扩大，再卸压放水，再加压，……．如此反复二、三次，压力达 20GPa 左右，垫片便硬化了，这样的垫片可作为更高压力的样品池．

也可以先对不带孔的垫片加压到上述压力，以使垫片硬化．然后在压痕的中心打孔，此时要用硬质合金钻头，这样的垫片也可获得高压．

如此使用的垫片不但组成高压腔的侧壁，使样品承受到静水压，而且，其围绕金刚石砧的流变后的隆起部分对压砧侧面有很强的支撑作用．在压力较高的实验中，其支撑作用可达 1 GPa．

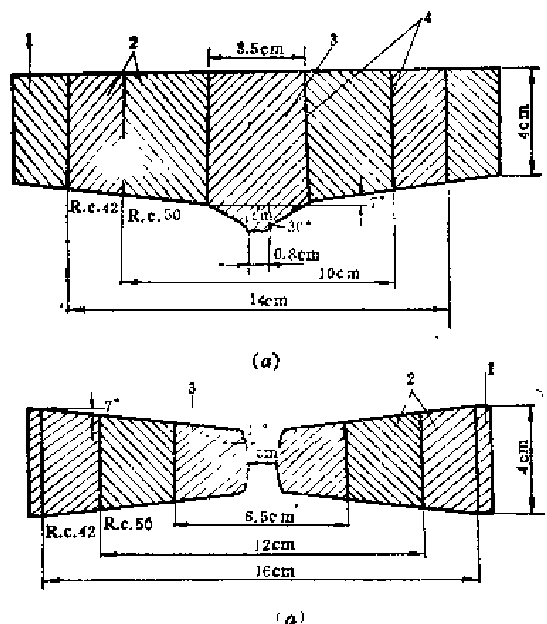
垫片预压之后，清除孔中积水，可装入样品、传压介质和测压物质（一般为红宝石微粒），再重新组装起来，进行各种测试．

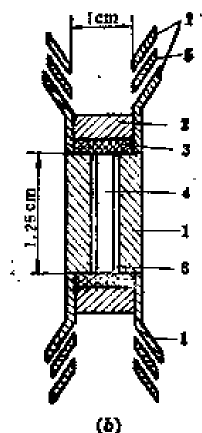
（3）环带装置

在活塞圆筒的基础上，对活塞和圆筒都采用大质量支撑原理，同时与可压缩的密封提供的支撑相结合，也能产生 10Pa 以上的压强．环带装置就是这样演化而来的．可把环带装置看成是活塞圆筒与对顶砧两种装置的有机结合．此种装置除了高压强之外，温度可达 2000℃，高压腔体积大、适合于高温高压条件下合成材料用．

Belt 装置[10]是 Bridgman 砧与圆筒的有机结合．它把大质量支撑的活塞与具有锥形入口的圆筒结合起来，通过对密封碗的压缩使顶锤推进而获得高压．该装置压腔体积较大，用电流加热可达 2000℃并可维持很长时间（若干小时）压力较高，可达 16GPa．图 12.1.14 给出这种装置及样品池的例子．

这种装置是 G.E. 公司为合成人造金刚石而发展起来的．顶锤和压缸都是碳化钨材料，顶锤与压缸之间采用夹层密封碗（见图 12.1.14(*b*)），即在两只碗形叶腊石封垫间夹一薄的退火钢碗（壁厚约 0.25mm），同时为了降低被压组件的压缩率，从而提高压腔中的压强，在顶锤和被压组件之间加入硬钢增压柱塞．此种装置中，顶锤锥面受到密封碗的支撑，同时也对压缸的端面施





1. 安全环(软钢) 2. 钢箍环 3. 碳化钨
4. 1.5°锥度 0.1%过盈

(b) 样品池及垫块

1. 叶腊石 2. 钢增压柱塞 3. 镍块
4. 样品室 5. 退火钢 6. 石墨加热器

图 12.1.14 Belt 装置

加部分的轴向支撑. 顶锤柱体部分受硬钢环的支撑. 密封碗使顶锤与压缸之间保持电绝缘.

Girdle 装置[11]与 Belt 装置很相似,如图 12.1.15 所示. 压缸两端有锥形喇叭口,压缸的中部为圆筒形,其高度约为压缸总高的三分之一. 上、下锥形顶锤的锥半角与压缸的喇叭口相同. 顶锤砧面因顶锤取锥形而受到大质量支撑,顶锤锥面受到喇叭口的支撑. 顶锤受载后,压缸内壁发生弹性形变. 如果顶锤的推进(Δh)所引起的压腔体积减小大于因压缸径向膨胀所引起的压腔体积增大,则样品受到净压缩. 最初的 Girdle 装置之所以选择硬钢作压缸,就是利用了硬钢在加压过程中能发生适量的弹性形变的性质. 顶锤推进引起的体积减小量为 $2\pi r^2\cdot\Delta h$, 压缸膨胀引起的体积增量为 $2\pi r\cdot\Delta r\cdot h$,而 $\Delta r=\Delta h\cdot\text{tg}\theta$,于是产生净压缩的条件便是:$r>h\cdot\text{tg}\theta$. Wilson的原设计为 $r=0.6\text{cm}$, $\theta=35°$, h 介于 0.8～0.6cm之间. 其中较小的 h 对应较高的压力产生比率(压力与顶锤推进深度之比).

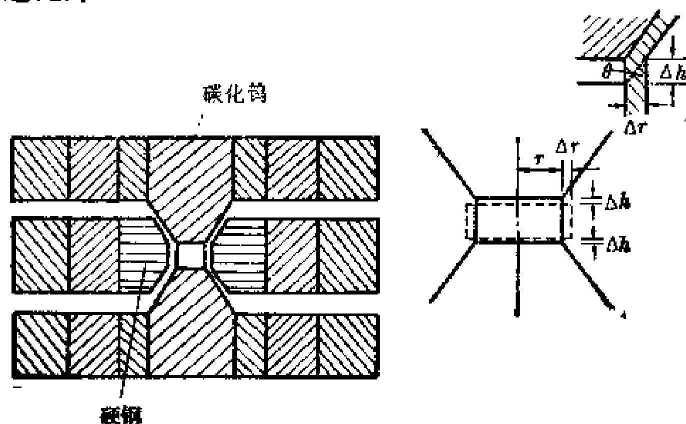


图 12.1.15 Girdle 装置示意图

由于顶锤与压缸之间无封垫，可以在顶锤表面涂上一层氧化物达到电绝缘目的. 为了防止被压组件中常用的传压介质——叶腊石——在加压过程中被挤出来形成封垫，被压组件要预先经致密处理，并把多余部分去掉

后来 Daniels 与 Jones 设计了使用压缩封垫的 Girdle 装置. 垫片长约 0.6cm，厚为 0.2cm，压腔直径 1.25cm，高为 1.25cm，采用硬钢增压柱塞，压强可达 10GPa，温度可达 3000°C. 这种改进型装置中压力产生原理已不是 Wilson 原设计的 Girdle 装置的弹性形变了. 因此，压缸和顶锤均采用硬质合金. Young 等人则把 Girdle 装置与 Belt 的夹层密封碗相结合，既采用压缸的弹性形变又采用密封垫材料的压缩相结合的工作方式，压强提高到 12GPa.

Girdle 装置的结构比 Belt 的简单，而后者比前者的压强高，而且压缸和顶锤的使用寿命也比前者长.

12.1.2 静态高压的测量

压强(高压文献中习惯上称之为压力)的测量方法可分为初级的(绝对的)和次级的(相对的)两种. 初级测量方法是根据压强与其它参数之间的理论上已知的基本关系，通过测量相应的参数，间接测量出压强. 例如，根据压强的定义关系 $P=F/S$，测量面积 S 及作用其上的力 F，从而求出压强 P. 水银压强计和自由活塞压强计就是根据这一关系式进行测量的. 这也是目前实用上仅有的两种初级压强计.

初级测压方法极麻烦且需特殊的装置，在实验室及工业生产上多采用次级测压方法. 次级测压是根据测压物质(或元件)的某一物理特性(测压参数)随压力的变化来测压的. 测压参数与压力之间的对应关系，在理论上并不十分清楚，须预先测定，此过程称为定标. 定标需用初级测压方法. 原则上讲，任何一种与压力有关的物理性质都可以用来测压. 实用上，当然希望测压参数随压力呈单调变化的关系，最好线性关系，而且具有大的压力系数，与其它测量条件(例如温

表 12.1.1 各种压力单位间的换算

	bar	$N\cdot m^{-2}$(Pa)	$kg\cdot cm^{-2}$	atm	$Lb_f in^{-2}$(psi)	inHg	mmHg
bar	1	10^5	1.01971	0.98692	14.5038	29.530	750.059
$N\cdot m^{-2}$(Pa)	10^{-5}	1	1.0197×10^{-5}	0.98692×10^{-5}	14.5038×10^{-5}	29.530×10^{-5}	750.059×10^{-5}
$kg\cdot cm^{-2}$	0.98067	0.98067×10^5	1	0.96784	14.2234	28.959	735.56
atm	1.01325	1.01325×10^5	1.03322	1	14.6960	29.921	760.0
$Lb_f in^{-2}$(psi)	0.068947	6.8947×10^3	0.070306	0.068045	1	2.0360	51.716
inHg	3.3864×10^{-2}	3.3864×10^3	0.034531	0.033421	0.49116	1	25.40
mmHg	1.332×10^{-3}	1.3332×10^2	1.3595×10^{-3}	1.3158×10^{-3}	0.019337	0.03937	1

[注]: 1bar=10^6dyn·cm^{-2}、1psi=1pounds per square inch

度)无关，能重复而无滞后效应，与测压物质的纯度及微观结构无关，测压物质容易制备，化学性质稳定而无毒等．但实际上无法同时满足这些要求．最常遇到的问题就是测压参数具有明显的温度效应．许多物理性质，如体积、电阻、光学常数、介电常数等都曾用来测压．通常，对不同的高压设备和不同的压力范围，使用不同的次级测压计．

目前文献中尚无统一使用的压强单位．在国际单位制(SI)中，压强的基本单位是帕斯卡($1Pa=1N\cdot m^{-2}$)，显得太小($1bar=10^5Pa$)．许多高压工作者认为 bar 是一种可取单位．为了便于使用，在表12.1.1中给出各种压强单位之间的变换关系．现在文献中，常采取 Pa 和 bar 两种单位并用．由下表中可见，在2%的误差之内，1bar 等于 1atm(大气压)，10kbar=1GPa≈1万大气压，有了这个观念，对非高压研究人员来说，就容易对压力数值有一具体的概念．

1. 固定点测压

用次级方法测压时，必须首先对所用的压力产生装置定标．定标时，每次都使用初级测压方法是很麻烦的，而且一般的实验室和工厂都没有初级压力计．如果有一些压力定标点就方便了．定标点是一些压力固定点，它们和某些物质在压力作用下的特定现象(一般是相变，如熔化、三相点、多晶形转变等等)相联系着．一旦这些固定点的压力已被确定(用初级方法)，定标就可在任何高压装置中简便的进行了．例如，测量这些固定点所对应的相变发生时的测压参数的值，由此得出固定点压力与测压参数之间的对应关系，然后在这些值之间进行内插和外推，得出某一压力

表 12.1.2　若干压力定标物质的定标点

材　料	固定点(kbar)		
	1975年	1971～1975年	1971年以前
Bi(I-II)	25		
Tl(I-II)	36.7		
Cs(II-III)	42		
Ba(I-II)	53		
Bi(IV-VI)	74	77±3	88
Sn(I-II)	91		
Fe(α-ε)	112	110～115	133
Ba(II-III)	120	118～122	144
Pb(I-II)	130	123～132	160
Si	125±5	150	195
ZnSe	137±3	134	165
ZnS	150±5	135	240～245
$Fe_{0.8}Co_{0.2}$(α-ε)	130		
CdS(max)	190～200	330～340	460
	220+1		
GaP(ihs-met)	230～240	>400	
$Fe_{0.6}Co_{0.4}$(α-ε)	285～295		
NaCl	290～300		
EuO	～400		

范围内测压参数与压力之间的一般关系.

利用国际公认的某些物质的相变压力做为固定点. 把一些固定点和与之对应的外加负荷联系起来,可对高压装置进行定标.

压力高于 20kbar(2.0GPa)的目前使用的固定点的若干例子列于表 12.1.2 中.

通常利用高压下物质电阻值的跃变来确定固定点. 因此, 从绝缘体到金属的相变是最实用的,而金属相之间的转变(如 Ba、Fe-Co 合金、Pb 等)的观测相当困难,因为两相之间电阻变化太小(一般小于 50 μΩ),半金属 Bi 的电阻变化较易检测到. 测量时, 必须精心设计接通样品的电路, 使其本身的阻值降至最低, 并采用"四触点电阻测量方法". 甚至于非导电相的相变(例如, KCl 从 NaCl 结构变为 CsCl 结构), 也可以通过镶嵌在其中的金属线的电阻变化检测出来. 表 12.1.2 中的固定点都是取升压过程中的压力值.

50kbar 以上固定点压力值经过了几次修正, 表中列出了不同时期的数值供比较. 在 30～100kbar 范围内, 固定点主要根据 Bridgman 由电阻突变确定的压力值,但他对相同物质在活塞圆筒装置中由样品体积突变所确定的压力值比在对顶砧装置中由电阻突变所确定的压力值大约低30%. Kennedy 与 Lamori 认为两种突变起源相同,且体积突变的压力值更为正确[12,13],100 kbar 以上的固定点大多数由 Drickamer 及其同事确定. 继 30～100kbar 范围内的固定点重新校订后,他们又于 1971 年标定出较高的压力固定点,到 1975 年又向下调整了[14].

由表 12.1.2 中可见,一般在 25～100kbar 范围内都采用金属作压标物质. 但是新近发现了铂丁二酮肟络合物(简记为 $Pt(DMG)_2$)这样的一维有机金属络合物, 在压力为 69±2 kbar 时电阻随压力变化出现极小值,可作为 69kbar 的压标物质[15].以后又发现聚苯胺有机高分子材料(简记为 $PAn\text{-}H^+$)在压力为 35kbar 时也出现电阻极小,可作为相应压力点的定标物质[16]. 这两类非金属材料的电阻压力变化关系, 都有类似的特点, 即在常温常压下几乎是绝缘体, 随压力增大,电阻降低很快,落在半导体导电性范围, 然后出现极小值,最后随压力继续增加,电阻逐渐增大. 由于电阻随压力变化大,容易检测,电路也可由四触点简化为一般双接点线路, 操作十分方便. 另外,这些物质容易制备、成本低,而且化学稳定性好,不易氧化, 是一些很有前途的压标新物质,现已逐步被采用.

2. 红宝石荧光压标

红宝石荧光压标是为了解决金刚石对顶砧压机的测压问题而于 1972 年发展起来的测压光学系统[17,18],它是利用红宝石的荧光 R 线随压力红移的效应进行测压的. 该系统如图 12.1.16 所示. 由强光源(如高压汞灯、He-Cd 激光器的 4416Å 激光、氩离子激光器的 5145 或 4880Å 激光等作为激发光源),反射式显微镜及一台高分辨率的单色仪组成. 激发光径显微镜物镜聚焦到高压腔中的红宝石微粒上, 可通过目镜检查聚焦是否准确. 被激发的红宝石发出的荧光 R 线,由物镜收集,经过"半反镜"、棱镜、柱面镜入射到单色仪狭缝上,由记录仪记录波长.

理想的荧光测压物质,应具有单线荧光谱、谱线窄、背底弱、比强度高、压力系数大、温度系数小等特性. 对若干荧光材料研究之后,发现红宝石综合性能良好.

红宝石(Al_2O_3+0.5%Cr)在常温常压下的荧光光谱由 R_1 与 R_2 双线构成,R_1 为 6942Å, R_2

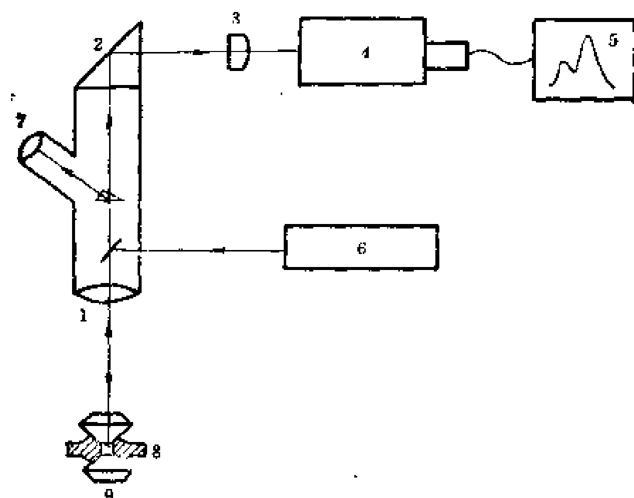


图 12.1.16 红宝石测压系统示意图

1. 物镜 2. 棱镜 3. 柱面镜 4. 单色仪 5. 记录仪
6. 激光器 7. 目镜 8. 垫片 9. 金刚石压砧

为 6928Å，这虽是红宝石的不足之处，但由于两线相距 14Å 并不影响测压。

在压力作用下，红宝石荧光 R 线的波长和形状都发生变化。最初利用已知相变压力的物质来标定红宝石荧光谱的压力效应。把红宝石微粒与已知相变压力的物质一起装入高压腔中，加压到物质发生相变，此时测量红宝石荧光波长，从而得到 R 线波长与压力的对应关系，见图 12.1.17。初期实验指出，红宝石的 R_1 线和 R_2 线的波长随压力的变化速率略有不同，但在压力

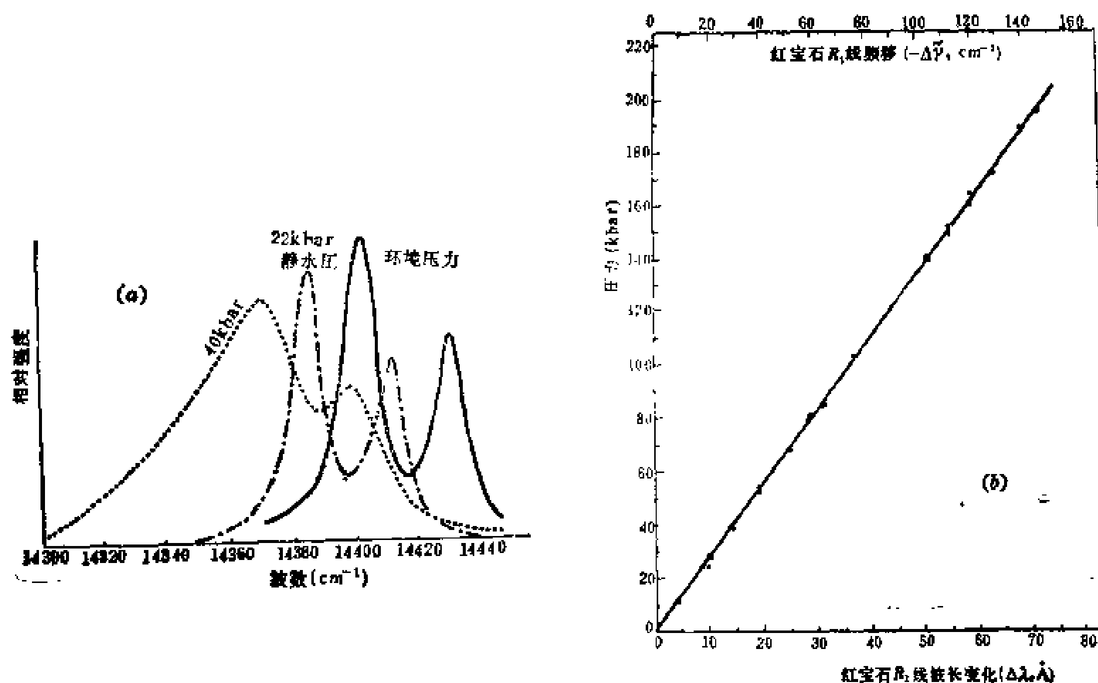


图 12.1.17 红宝石荧光谱线的形状及波长与压力的关系曲线.
(a) 红宝石的 R 线在不同压力下的形状，(b) 红宝石 R_1 线波长随压力变化的关系

不太高时都是呈线性关系. 例如,在 22kbar 之内,R_1 线的红移速率为 $-77\pm0.03cm^{-1}/kbar$, R_2 线为 $-0.84\pm0.03cm^{-1}/kbar$. 在静水压下, 谱线形状基本保持不变, 例如, 图 12.1.17(*a*)中, 22kbar 以下的谱线. 而 40kbar 以上,所用定标物质 CCl_4 玻璃化后, 使红宝石处于非静水压环境,谱线形状发生了明显变化,大大加宽了.

后来, Piermarini 等用 NaCl 晶格常数随压力的变化和 Decker 的NaCl 状态方程[19]校准了红宝石 R 线与压力的关系. 他们把红宝石和 NaCl 微粒一同装入高压腔中, 并加入 4:1 的甲、乙醇混合液作传压介质, 测量不同压力下 NaCl 的晶格常数和红宝石 R 线的波长, 再利用 Decker 的状态方程得到对应的压强, 便可得出红宝石 R_1 线波长和压力的对应关系. 结果如图 12.1.17(*b*)所示. 在 200kbar 以下范围内, R_1 线红移与压力呈线性关系, 压力系数 $d\lambda/dP=0.365Å/kbar$(或 $-0.75cm^{-1}/kbar$),因而压强可用下式计算:

$$P(\text{kbar})=2.740\cdot\Delta\lambda(\text{Å}),\quad (P<200\text{kbar}). \tag{12.1.6}$$

Adams 等人的进一步研究表明,在室温和静水压条件下, 红宝石 R_1 线和 R_2 线随压力的红移不但呈线性关系而且移动速率也是相同的,两线间距 $\Delta R=29.7\pm0.2cm^{-1}$.

非静水压环境对红宝石 R 线的影响主要表现为: R_1 线和 R_2 线红移速率不同,两线都变宽,达到一定压力后变成一条很宽的谱线.

在非静水压条件下,有时 R_2 线比 R_1 线红移得快些,表现为 ΔR 减小, 例如 R_2 线红移速率为 $-0.80cm^{-1}/kbar$, 而 R_1 线为 $-0.75cm^{-1}/kbar$. 有时 R_1 线比 R_2 线红移得快些, 表现为 ΔR 增大,如 R_1 为 $-0.83cm^{-1}/kbar$ 而 R_2 为 $-0.75cm^{-1}/kbar$,因此,这时仅用一条谱线来测压就会带来误差. 但值得注意的是,不管 ΔR 增大还是减小, 两线中较小的红移速率($d\lambda/dP$)基本上是相同的,其偏差大约为 $0.02cm^{-1}/kbar$,因此,当出现 ΔR 增大或者减小现象时, 应该用位移较小的那条线来测压. 当非静水压达到一定程度后,由于谱线宽化两线重叠变成了一条线,此时只好利用其峰值波长测压.

为了测量高于 200kbar 的压强(因为在 300kbar, NaCl 发生结构相变,不能再用它来标定红宝石了). 毛河光等将红宝石压标扩展到百万巴以上. 他们利用压力热效应小的 Cu、Ag、Mo、Pd 的冲击波实验数据,算得室温下的等温状态方程作为标准,重新标定了红宝石 R_1 线随压力的红移,得到如图 12.1.18 所示结果. 这一结果可表达为

$$P(\text{Mbar})=3.808\times\left\{\left(\frac{\lambda_0+\Delta\lambda}{\lambda_0}\right)^5-1\right\}, \tag{12.1.7}$$

式中 P 以百万巴为单位, $\lambda_0=6942Å$, $\Delta\lambda=\lambda_P-\lambda_0$ 为 R_1 线在压力 P 下的红移量. 由图 12.1.18 可看出: 在 0.2Mbar 以下, R_1 线随压力的变化呈线性关系,这与图 12.1.17 的结果是一致的. 在 0.2Mbar 以上呈非线性关系,此公式一直用到 1.72Mbar, 与毛河光等做的绝对测量相当一致. 84 年毛河光等的实验发现, $P>1.9$Mbar 时,由于红宝石发生相变而不发荧光了. 因此,需要研究适于更高压力的测压物质. 可能的途径是测量金刚石压砧处的喇曼线随压力的移动来标定压强.

红宝石荧光的温度效应主要表现在波长和线宽随温度而变化. 在静水压的条件下, 红宝石的 R 线较窄,温度低于 50K 时,半宽度为 0.1Å,室温时,半宽度为 6 Å,温度高于 370°C 时, 半宽

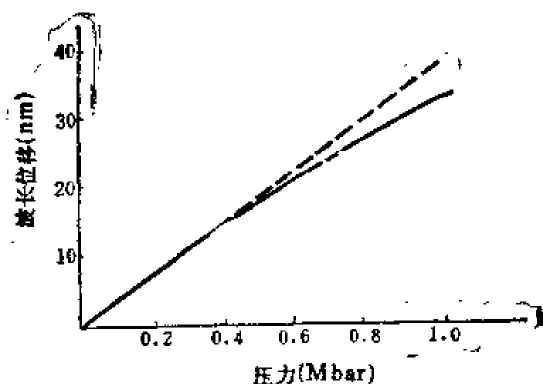


图 12.1.18　红宝石荧光 R_1 线波长与压力的关系(实线)．直线(虚线)供比较用

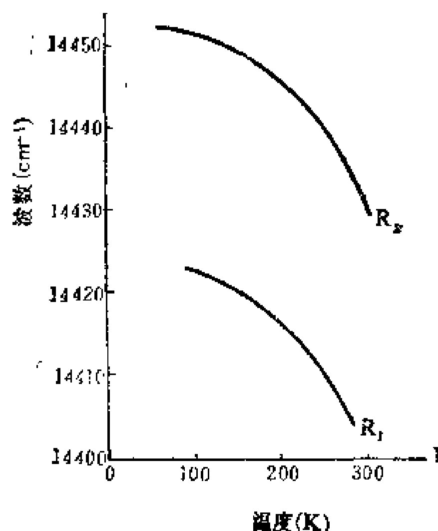


图 12.1.19　红宝石 R_1、R_2 线位置随温度的变化

度大于 15Å　可见，低温下有利于波长的精确测量．随着温度升高到一定值(如 200°C)，由于谱线变宽，R_1、R_2 两线难于分辨，甚至重叠成一条线，会给测量带来较大误差．温度在 80～300K 之间，红宝石测压误差小于 3 %，而在 320～550K 范围内，误差达 4～6%．

温度对红宝石 R 线波长的影响见图 12.1.19．从图可以看到 R_1 和 R_2 线波长随温度的变化有相同的趋势，随温度升高发生红移．红宝石的温度系数($d\lambda/dT$)与其压力系数是同方向的．在低温区(120K 以下)，R_1 和 R_2 线波长随温度变化较小，而在 150 K 以上变化较大，在室温下，$d\lambda/dT=0.068$Å/°C(-0.14cm^{-1}/°C)．此值换成压力约为 0.18kbar/°C．因此，在室温下进行红宝石测压时要注意环境温度的变化．特别注意激发光不可太强，一般 30～40mW 足够了，以防红宝石被加热而引起测量误差．

红宝石荧光背底弱(背底比为 0.01)、比强度高，因而，用比样品小得多的红宝石微粒与样品一起放入高压腔中，仍能测得很强的 R 线．这样便保证了高压腔体积的绝大部分为样品和传压介质所占据，从而保证了样品承受的是静水压．

§12.2　高压下若干物性的实验研究方法

12.2.1　高压下物质电阻的测量

众所周知，在高压下，物质的许多性质都要发生变化．物质的电学性质，尤其是电阻值是发生最显著突变的物理量之一．这一显著的突变是确定物质发生相变的重要依据之一，同时又能简单而准确地定出相变压力，再与其它方法配合研究，便可知发生了何种相变．

研究压致超导现象，高压下物质电阻的测量是必不可少的．

电阻的测量一般使用高阻计和精密电位差计仪器．

1．金刚石对顶砧压机中的微电路

用金刚石对顶砧压机研究物质在高压下的电阻行为，其关键是微测量电路的设计．下面介绍几种成功的微电路．

(1) 毛河光与贝尔所设计的微电路[20]，如图 12.2.1 所示．

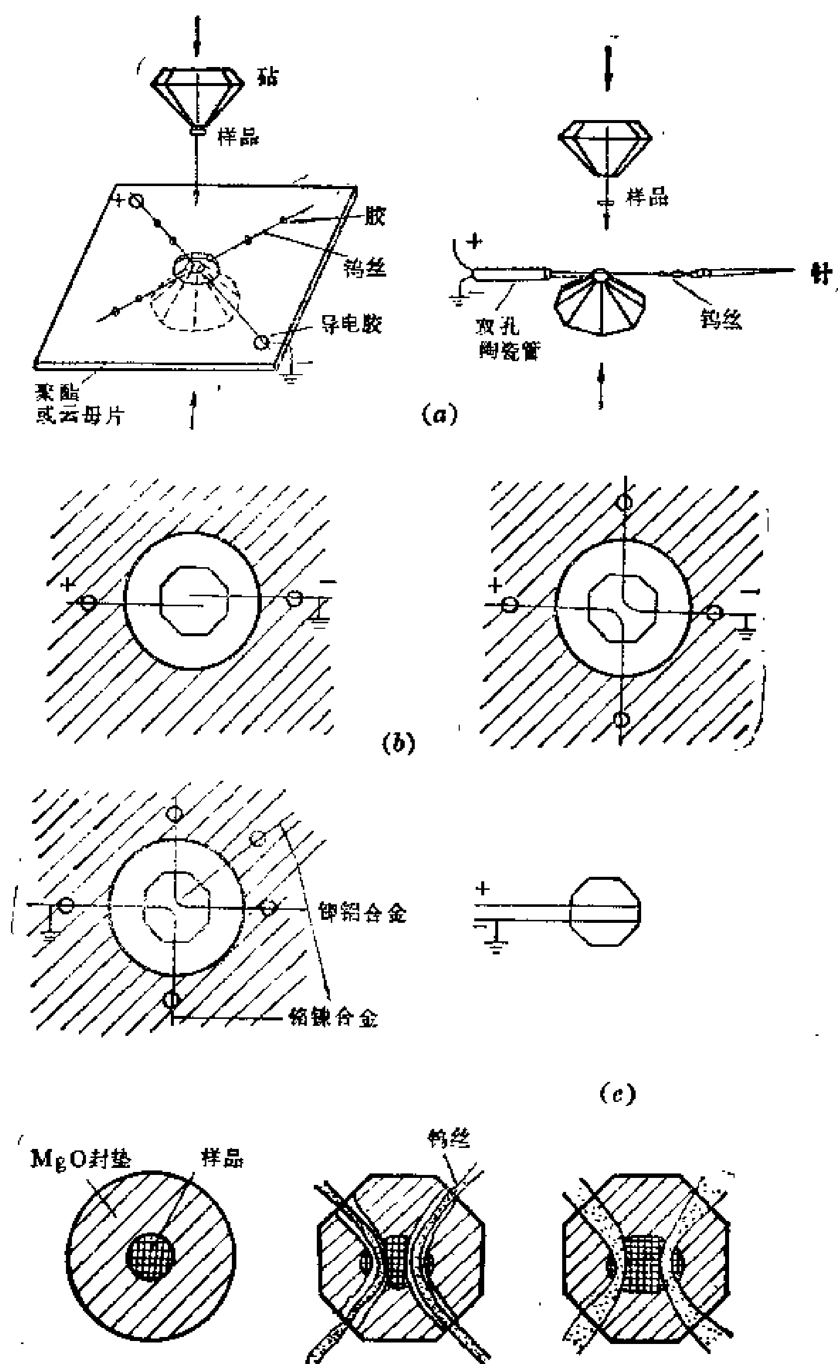


图 12.2.1　测量电阻的微电路

(a) 微电路与压砧、试样的配置图　(b) 几种微电路　(c) 带 MgO 封垫的微电路

取一聚酯或云母片，厚为 0.25mm，其大小略小于活塞截面积，作为微电路样板．在样板中心打一小孔(0.8mm)，其大小允许金刚石压砧刚好从中伸出，使砧面与样板上表面取齐．在 40

倍的立体显微镜下，把 10μm 左右直径的钨丝按所需电路胶结到样板上．再按图 12.2.1，(*a*)的相对位置，用夹具把微电路样板固定在活塞上．测量引线与钨丝用导电胶连起来．活塞与圆筒装入机体后，测量引线从圆筒侧壁观察孔引出来．当进行温度高于 400°C的实验时，金刚石砧面之外的钨丝易于氧化，应改用铂、铂铑、铬镍或镍铝合金丝代替钨丝．图 12.2.1 所示电路，可进行"二线制"或"四线制"的电阻测量．图 12.2.1(*b*)所示电路，由于样品布满砧面，压力梯度较大。

为了降低压力梯度，可减小样品尺寸，而砧面的空余部分用 MgO 充填，即使用 MgO 垫片。先将金属垫片放在两金刚石砧之间加压到 100kbar 左右，取下后砧去被压部分作为箍环使用。再将 MgO 放入复位的箍环孔中，再加压至 100kbar，使 MgO 形成直径为 0.5mm，厚为 20μm的圆盘．在 MgO 圆盘中心钻一 150μm 以下的孔，并将样品和少量红宝石粉放入孔中，再与微电路样板一起放入压机中．在初始加压阶段，电极导线会切开验样和 MgO 垫片，当压力增加到 50kbar 左右，试样、导线和 MgO 会流到一起，弥合全部裂纹，见图 12.2.1(c)．此时电极导线仍与上、下金刚石砧面接触着．通过由圆筒侧壁观测孔引出的测量引线与测量仪器联接，可测得不同压力下的的电阻值．

通过金刚石窗口可用显微镜(带有长度分划板的)测量两电极之间距离，卸压后测量与试样等厚的电极，便可算得电阻率．

此种装置可用干冰冷到－78°C，也可用喷射液氮方法致冷．用特别管式电炉套在圆筒外部加热，在空气环境下可达 500°C．若在活塞和圆筒之间围绕金刚石压砧再加入一特别环式电炉，温度可高达 800°C，不过 700°C以上要加氮气环境，以防金刚石氧化式石墨化．电炉骨架用叶腊石制作．高温时用云母代替聚酯片，或用双孔陶瓷管的平行线装置．温度测量使用机械压在一起的铬镍合金和镍铝合金丝热电偶，或用接触着金刚石的外部热电偶．若用 YAG 掺钕的激光加热(像红宝石测压装置中引入激发光一样，使 YAG 激光聚焦到试样上，约为 20 μm 的光斑)可达 2500°C．

(2) 静水压微电路．为了在静水压下测量试样电阻，S. BLock 等[21]设计了两种带密封垫的电路，见图 12.2.2，其中(*a*)为夹层式电极，是由两片厚为 0.15mm 的铬镍铁合金片中间，涂上厚为 0.08mm 的陶瓷胶、或掺氧化铝或掺二氧化硅的环氧树脂涂层作成的绝缘层．注意，这些数值都是常压下制作时的初始数值，加压后垫片发生形变，其数值与初始值会有较大的差别。图中(*a*)把两垫片作为测量电极．试样池中装入试样、红宝石粉(占试样池体积的 10%)和液态传

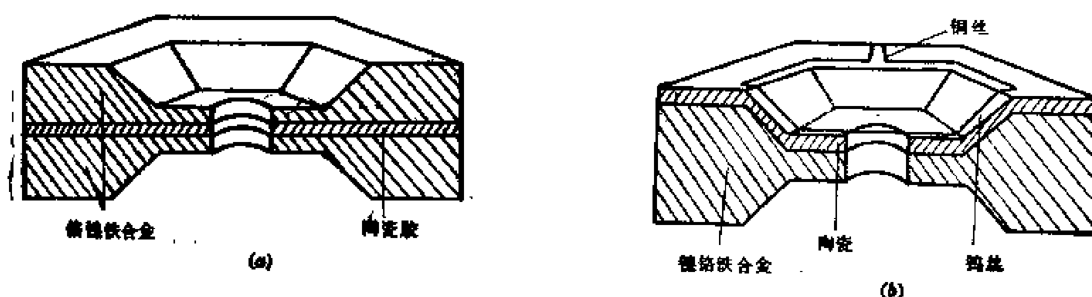


图 12.2.2　可作静水压的电极装置

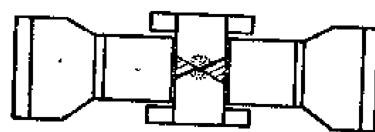
压介质．图中(b)为另一种"片一丝型"电极，厚为 0.2mm 铬镍铁垫片上涂有厚为 0.1mm 的绝缘陶瓷层，其上置一直径约为 0.013mm的钨丝，垫片与钨丝各作为一个电极．

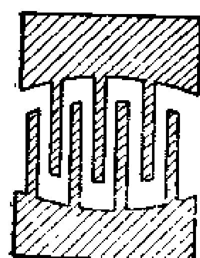
两种电极都是在涂层干固后打孔．测量引线可用导电胶与垫片胶合或焊接，均从圆筒侧壁观察孔引出与测量仪器连接．此类电极不但可测量粉末状样品，还可测量液态物质或单晶体在压力下的电阻．由于垫片对金刚石的侧向支撑作用，可保护金刚石压砧不易破损而达到较高压力．这两种电路可重复使用五次左右．当涂层出现裂纹或出现短路——钨丝透过陶瓷层与垫片接触或夹层电极中的陶瓷胶被挤压出来，使两垫片相接触而造成短路时，电极作废．

（3）光刻微电路

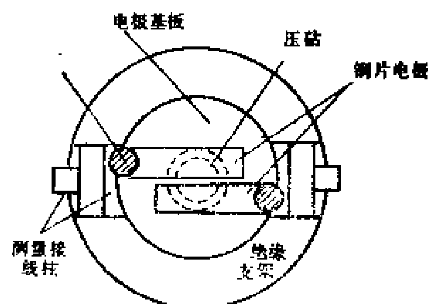
一种电路是把与金刚石结合较牢固的金属(例如镍)用溅射法沉积到金刚石压砧面上，如图 12.2.3(a)所示的"叉指式"电路[22]．"指距"、"指宽"根据实验需要而定，"指厚"一般为几微米。由于电极很薄，因而，电极本身电阻不会太小．较理想的情况应是电极本身的电阻远小于样品在压力下的电阻最小值．因此，电极的"指宽"、"指距"最好是根据样品情况来设计．

另一种电路如图 12.2.3(b)所示[23]．采用光刻技术，在厚为 0.05mm 的酚醛缩醛胶基片上制成平行的钼片电极．钼片厚为 8～10μm，宽 1mm，两极间距 0.08～0.10mm．在光刻完了的基片上以两极间距中心为圆心，制出直径为 1mm 的圆孔(注意：钼片电极要保留)，以便平行电极与金刚石砧面接触时，接触部分无酚醛缩酚胶存在，这样，可以避免因基片在压力作用下的流动而引起电极也随之"流动"的情况．电极与测量引线用导电胶连接，引线固定在支架上，然后从圆筒侧壁观察孔引出．



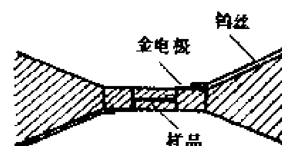


(a)



(b)

图 12.2.3　光刻电极



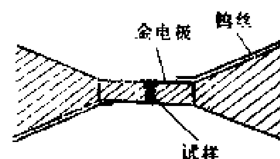


图 12.2.4　带烧结金刚石压头的 Drickamer 装置

2．烧结金刚石压砧对顶活塞装置及微电路

此种装置是目前获得最高压力(400kbar)的电阻测量装置．可用于低温，达 2.7K．装置的核心部分及微电路如图 12.2.4 所示[24]．由于目前国内尚没有此种装置，故不做详细介绍，详情请参阅文献[24]．

12.2.2 高压激光喇曼光谱方法

有关喇曼光谱的原理、仪器设备、常规实验和分析方法请参看第七章有关节目. 本节主要介绍如何将高压装置与喇曼谱仪配合起来进行高压喇曼实验.

金刚石(特别是 II_b 型)是优良的光学窗口，目前高压喇曼实验多使用金刚石对顶砧高压装置. 由于压机的限制,散射光只能按圆筒的锥口或活塞的锥口出射,这便决定了 0° 和 180° 的几何配置(也有在圆筒侧壁上开有与其轴线成 45° 角通光孔 的设备，这里不作介绍. 请参考文献[25]).

1. 对喇曼信号强的试样且谱仪又足够灵敏,可将被压试样直接置于光路中,如图 12.2.5所示[26]. 激光(氩离子的 5145Å 或 4880Å)经小棱镜射到试样上，由于入射光束未经聚焦会有一部分射到垫片上,或在调节压机位置时入射光也会打到垫片上、被垫片反射的光经小棱镜后便不

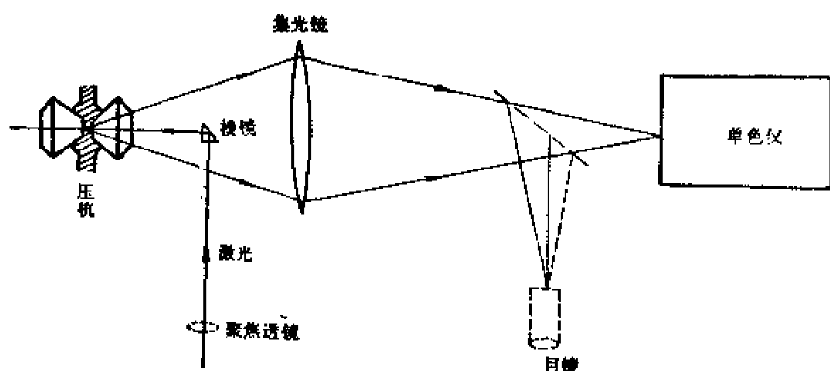


图 12.2.5 高压喇曼谱仪配置示意图

会射向单色仪. 样品发出的与入射方向成 180° 的散射光经集光透镜入射到单色仪的狭缝上,可测得喇曼线位置. 如果试样的喇曼信号较弱,或随着压力增高试样变薄，从而减弱了喇曼信号,则可在小棱镜之前加一聚焦透镜，使入射光聚焦到试样上. 这样既可以增高入射光的功率密度又可减少垫片等的杂散光. 为了能准确判断入射光的聚焦位置,可在散射光路中,设置一反射镜和目镜,来观察聚焦情况,调好聚焦后将它们撤出光路.

小棱镜的存在必然要挡掉一部分喇曼信号,为了克服这一缺点,可采用如下的光路配置.

2. 在 0° 和 180° 的散射光路中加一离轴 90° 的椭球反射镜，如图 12.2.6 所示. 椭球反射镜带一 4mm 直径的孔,以便使 0° 情况下透过高压腔的直射光通过去,不射向单色仪,使 180°情况下的入射光能射到试样上. 这样能较好地测量入射线附近的喇曼线，并允许使用较高功率的入射光. 尽管椭球镜的中心孔不大,还使喇曼信号损失掉 10%左右.

椭球反射镜的数值孔径及放大率要与所用谱仪的收集光学系统相匹配. 例如,在 Adams等人[27]的实验中,使用数值孔径为 0.7、放大率为 6 的椭球反射镜，使数值孔径为 0.53 的散射光束减到数值孔径为 0.1 的光束,这一减小了的光束能较好地与谱仪的标准收集光学系统匹配。这种光路配置可测弱喇曼信号. 例如 Sharma[28]等所做的高压下固态氢的喇曼谱,样品 厚为 0.1mm,直径为 0.08mm,压力为 630kbar.

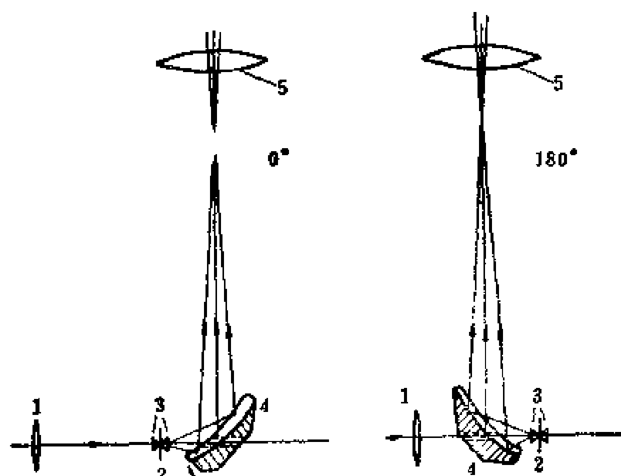


图 12.2.6 在 0°和 180°配置的高压喇曼实验中所使用的离轴 90°的椭球反射镜
1. 聚焦透镜 2. 金属垫片 3. 金刚石压砧
4. 离轴椭球镜 5. 集光透镜

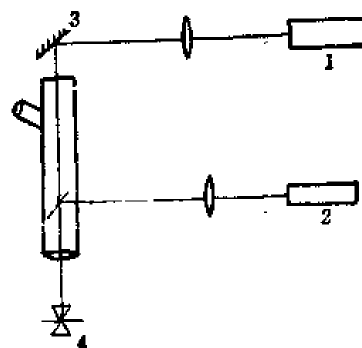


图 12.2.7 喇曼高压谱仪
1. 喇曼谱仪 2. 激光器 3. 反射镜 4. 金刚石压砧

3. 目前已有商品化的可供高压喇曼实验用的喇曼谱仪. 如图 12.2.7 所示.

实际上是把一台显微镜与常规的喇曼谱仪相结合起来. 入射光经显微镜内反射镜改变方向 90° 再经物镜聚焦到样品上. 180° 的散射光由物镜收集、再经反射镜射入喇曼谱仪. 因为物镜的焦点与物体不在同一平面上,为了通过目镜能看清入射光的聚焦情况(是否聚焦在试样上和聚焦在试样的哪一部位上),在激光器与显微镜之间加一透镜, 使入射光聚焦点下移至物体所在的平面上,这就可以同时看清聚焦点和物体的像.

高压腔中装入试样、红宝石微粒和液体传压介质. 为了方便地观察聚焦情况和得到满意的谱线,试样最好装在压腔的中心,而一颗红宝石微粒可放置在压腔的边缘处, 这样并不影响红宝石的测压.

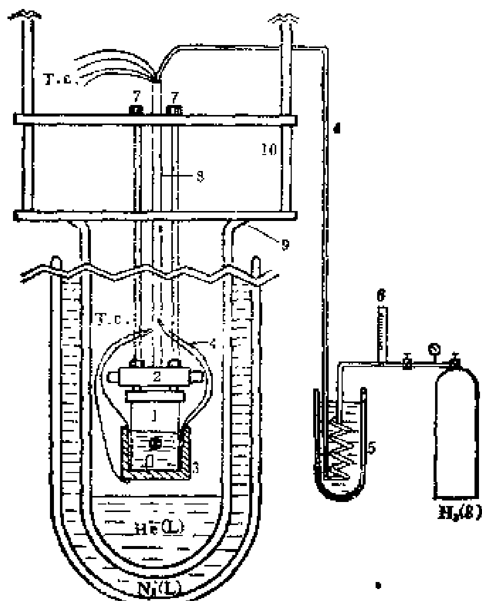


图 12.2.8 液化气体装入压腔的设备
1,2. 压机 3. 液态池 4. 液态样品的导管 5. 液 N_2 致冷器 6. 气体流量计 7,8. 加压及控位螺杆

固态试样和液态试样(作液态试样时可不必加入传压介质)都较易加入高压腔中；而气体试样必须在其液化过程中装入压腔内并加压封住，再慢慢的从低温下移入室温进行测量．将液化气体装入压腔的设备见图 12.2.8．

为了能在低温下加压以便把液化气体封在高压腔内，必须将前面介绍的金刚石对顶砧压机的圆筒和加压块即图 12.2.8 中的 1.2 添加四根加压用螺丝．对角线上的一对，一个为左旋，一个为右旋螺丝．每只螺丝上都带有小碟形弹簧．待研究的气体(图中为 H_2)通过容器 5 中液氮预冷，经管 4 通入压机，在低温下被液化并充满压腔，用加压杆 7 旋紧左、右旋螺丝便把液化气体封在压腔内．然后通过悬架 8 缓慢从杜瓦瓶 9 中提升压机到室温．被封住的液化气体在高压下不会气化，把封有液化气体的活塞和圆筒放入机体中，加压会获得更高的压力．这样便可以做液化气体在高压下的各种实验．

12.2.3 高压 X 射线衍射方法

X 射线衍射的原理、常规实验方法和结果分析请参阅第二章．这里只介绍 X 射线衍射与高压联用的有关问题．

高压 X 射线衍射方法可用于压致相变、状态方程、晶体结构等方面的研究．

1. 照像法

目前高压下 X 射线衍射实验所采用的高压装置多用金刚石对顶砧．它的优点是小巧、容易与各种 X 射线源配合；其弱点是试样小，衍射线受到压机的限制．此装置中摇床和圆筒顶部的槽形开口限制了衍射角，使得 $2\theta\leqslant40°$．因此，要为它设计专门的相机和准直管．

(1) 相机的准直管

图 12.2.9 为相机和准直管略图．

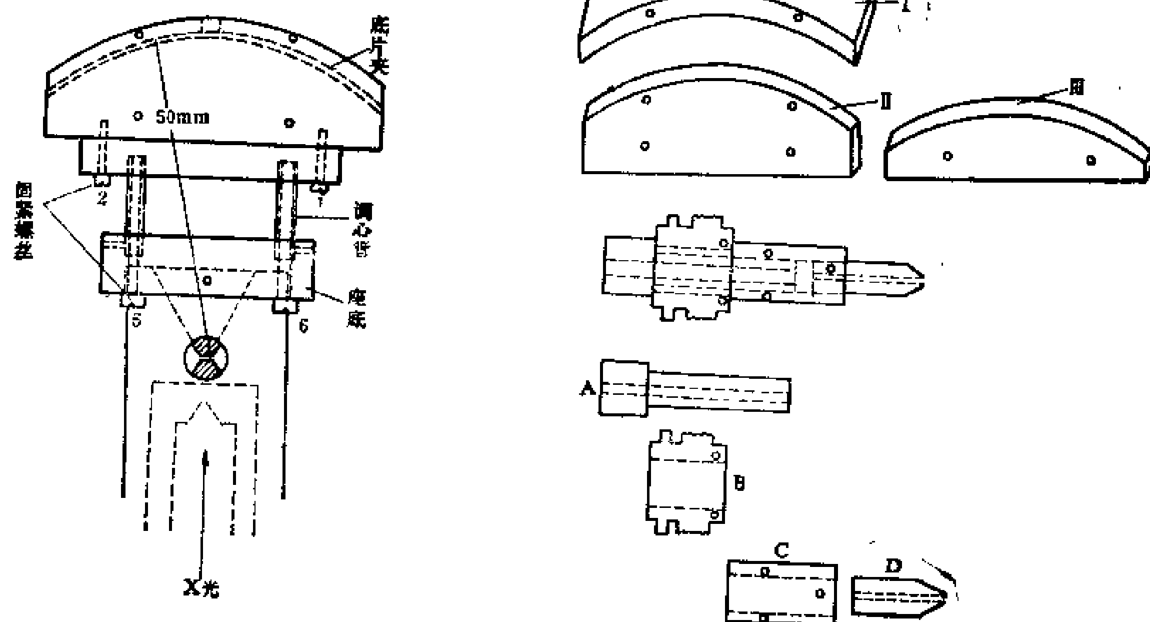


图 12.2.9 相机和准直管略图

相机主要由底片夹、调心管和底座组成．底座可套在圆筒顶部，用其侧面顶丝与圆筒固定在一起．底座有一长条形开口与圆筒上的槽形通光孔相匹配．底片夹半径为 50mm，两侧各有两块"月牙"形板（如图中所画的 II、III 为一侧的）II 与 I 用螺丝固定在一起，III 与 II 再用螺丝固定在一起，使弧形板 I 的内壁与 III 的弧型边之间有一缝隙，恰可嵌入用黑纸密封的条形底片．底片夹与底座之间的距离是通过调心管插入它们内部的深度来调节的，以便使底片夹的轴心线正好与试样重合．然后用侧面的顶丝固定住调心管．

准直管由四部分组成．A 的通光孔直径约 1mm．B 的侧面带有丝扣和顶丝孔，通过丝扣使 B 与活塞牢固地结为整体，B 的内孔较 A 的细部粗，套在 A 上，调节 B 上的顶丝可调整 A 的位置．C 的侧面带有两排顶丝孔（一排用来与 A 固紧一起，一排来调整 D 的位置），其内孔与 A 的细部滑配合，A 插入 C 的一半，余之一半套在外径略细的内孔为 80μm 或 50μm 的铅玻璃管 D 上．

(2) 调整

首先调整准直管．要求 D 的通光孔正对着活塞上的金刚石压砧砧面中心．

第一步通过显微镜调整．将组装好的准直管置于显微镜下，首先调整 D 与 A 的相对位置．调整 C 上的顶丝使 D 移动，直到使 D 的通光孔位于 A 的通光孔的中心．然后将准直管拧到活塞内（一定要拧紧），通过调节 B 上的顶丝，来调节 B 与[A、C、D]这一整体的相对位置，通过显微镜观察到 D 的通光孔位于砧面中心为止．

第二步，将一小片用黑纸密封的底片压在两金刚石中间．然后把压机置于钼靶 X 光机上曝光数分钟．冲洗底片后，检查曝光的黑点是否位于底片上压痕的中心．底片置于压机中的相对位置要作出标记，这样，才能根据"黑点"与压痕的相对位置知道如何细调准直管与砧面的相对位置，直到"黑点"位于压痕的中心为止．

调好准直管后，装入试样、红宝石和传压介质．红宝石微粒最好位于压腔边缘．

其次调整相机位置，要求相机的轴线与试样对准．在相机的两侧用梢钉固定上两块有机玻璃板，在两板上精密刻划出相机轴心线的位置．调节调心管的"长短"——改变了底片夹与底座的间距，使两块有机玻璃板上的轴心线标记的连线既在试样所处的平面内，又在金刚石压砧的对称面内，这就保证了试样与相机轴心线重合．

最后把调好的压机装在倾角和高度均可调的架子上去曝光．由于试样体积小，用 12kW转靶 X 射线源得到一张照片，大约需曝光 50 小时左右．实际上在调整准直管的第二步，就要把不带相机的压机放到架子上去曝光．此架子要根据所用 X 光机自行设计．

压机的衍射窗口角度有限，为了多得几条谱线以及使 5mm 厚的两块金刚石尽量有相对小的吸收，选用钼靶做实验．为了尽量降低背底，选用口孔小的准直管（这当然降低了入射线的强度）．

2. 带有位敏探测器的 X 射线衍射法

为了缩短测量时间和得到高的信噪比，最近几年发展了一种新的探测技术——位置灵敏探测器[29]，效果很好．位置灵敏探测器的探头是能一次同时测量一定角度范围之内衍射线的正比

记数四型的探头，有直形和弯形两种. 它由气流室、丝状阳极和围绕着阳极的许多窄条形成的阴极所组成. 组成阴极的各窄条，等间距地与一延迟线相连. 阴阳极之间加几千伏高电压. 气流室带有铍窗口，以便衍射的 X 射线可射入气线室内，其内通以体积比为 9:1 的氩与甲烷的混合气体，气体压强达 n 个至十几个大气压. 对 MoK_α 线，记数效率达 65%.

试样衍射的 X 射线光子入射到探头中，会引起其中的气体电离，于是便在阴极上形成一电脉冲. 衍射 X 射线光子的入射位置由电脉冲到达带有延迟线的阴极两端的时间差确定. 该时间差由时-幅变换器变换成幅变与该时间差成正比的脉冲，再由模数变换器变换成数码(地址码)，记录在过程存储器(1024 道)中. 这些积累起来的数据再由微型机处理之，便可得到一定角度范围内的衍射谱线. 使探头以一定的角度范围做接力式的移动，便可复盖整个衍射范围. 此种方法较照像法省时，但设备复杂. 详情见文献[29].

金刚石对顶砧高压装置，还可以同其它许多物理性能测试装置进行组合，开展高压下的物性研究，有兴趣者可以参阅文献[30]

§12.3 高温高压下的材料合成方法

固体物理的高压研究，主要有两方面的工作，即高压物性和材料高压合成的研究. 众所周知，施加在物质上的高压卸压之后，大多数物质的结构和行为都产生可逆变化. 但是，如果采用高温和高压两个条件交加的高温高压合成法，则可以得到许多在常温常压下具有热力学稳定或亚稳定的物质. 因此，在材料的高压合成研究中，常常采用高温高压合成方法. 为了寻找有用的新物质，人们主要集中在那些经过高温高压合成了的、而在常温常压下具有热力学稳定或亚稳定的物质研究上. 当前，在实验室中，除了继续研究自然界中已经存在的物质的高温高压合成并提高其性能外，着重开展那些自然界中不易获得或尚未发现的、具有特殊性能的新物质的高温高压合成研究.

12.3.1 高温高压合成方法的发展

通常，当①在大气压下不能生长出满意的晶体；②要求有特殊的多形结构；③晶体生长需要有高的蒸汽压；④生长或合成的物质在大气压下在熔点以下会发生分解；⑤在常压下不能发生化学反应而只有在高压下才能反应；⑥要求有某些高压下才能出现的高价态或特殊电子状态；⑦要求某些高压下才能出现的特殊性能等情况，都可以和需要在高压下进行材料的合成.

各种高温高压的合成方法，和不同的压力范围是密切相关的，现按不同压力段，简单介绍相应的合成方法.

1. 低压合成，10～100%bar(1～10Mpa)

这是一种气体压缩法的晶体合成法. 如 ZnS、CaS、ZnSe、CaSe 等 II-VI 和 III-V 族化合物的蒸汽压高，各组分的扩散速率也不相同，因此在大气压下生长晶体过程中，熔体的化学配比发生较大的改化，从而不易得到完整的晶体. 如果将熔体化合物置于比熔体的蒸汽压高的惰性气体气氛中生长，就能得到满意的结果. 以后又有人发展了高压液体封闭技术，GaP，还有铁氧

体和钇铁石榴石(YIG)都可采用这种方法.

这种方法,温度最高达1900°C,压力为10～200bar.

2. 水热法,500～5000bar(50～500Mpa)

地质和矿物学家很早就使用"水热"这一名词来描述高压下在温度高于100°C的水溶液中物质的生长过程. 高压下有些矿物在水溶液中有很大的溶解度,比常压时约大200倍以上,因此,能够促使晶体迅速生长,而所需的温度较低,晶体位错较少,易于得到纯净而完整的晶体. 掺Nd的$Y_3Al_5O_{12}$(YAG)激光晶体就可使用水热法生长(500°C,1000bar),YIG也适合.

水热法,合成温度一般为600°C以下,压力大都小于3000bar. 现今的水热法,还加入用来提高溶质在溶剂中的溶解度的矿化剂,这种方法更加接近于高压助溶合成法.

3. 4000～15000bar(0.4～1.5Gpa)压力范围

前面所述的二个压力段的晶体合成法,可以生长出较大尺寸的单晶体. 但在本压力段内的合成法,是一种利用活塞和圆筒装置进行合成的,它用固体材料作传压介质,同时起着压力密封和支撑加热部件以及电绝缘的作用,属固体压缩晶体合成法. 由于压腔体积不大,合成出的单晶体尺度较小;一般的合成产物,大都是粉末多晶. 合成反应,很多属固-固反应.但对含水的材料,水对合成过程有重要影响.

在本压力范围中,在高温下,地质学家成功地合成出很多矿物学中感兴趣的物质,但是很少有人注意其它材料的合成,更没有合成出工业上可用的材料. 必须指出,这个压力范围,对合成材料,是十分有潜力的压力段.

4 .高压合成,15～100kbar(1.5～10GPa)

材料的高温高压合成,是通过多形转变、化学反应或二者兼有的过程实现的.

在本压力范围内的合成,与0.4～1.5GPa范围一样,是利用活塞圆筒、六面顶、四面顶高压装置进行的,也用固体材料作传压介质. 但是在本压力区域中,已合成出若干典型的多形性转变材料来,如α-SiO_2在35kbar、500～900°C下变成高密度的柯石英,而柯石英又在160kbar、1200～1400°C下变成密度更高的斯石英;石墨在触媒金属的帮助下于50～60kbar、1400～1600°C转变成人造的金刚石. 15～100kbar压力范围,对合成材料的重要作用,正与日俱增.

以上诸合成方法,详情可参阅Spain书目.

5. 100kbar(10GPa)以上的压力范围

值得指出的是,随着所用压力范围的提高,获得新物质的可能性将增大. 现在,在较大压腔体积的情况下,使压力达到100kbar以上,已经不很困难,如果能将合成温度提高到2000～4000°C(例如可利用激光的热效应,将反应物质直接加热),则会开拓出一个前途广阔的合成材料的高温高压段.

如果把合成压力提高到100～300kbar,把连续可调谐脉冲强激光直接施加到反应物质上,利用反应物对激光光子的"共振"吸收(不是热效应),产生超高压作用下的激光光化合成,那么可望在材料合成方面,起革命性的变化. 超高压连续可调谐脉冲强激光光化合成的研究,是高压科学中的一个前沿课题,是涉及高压物理、微观化学反应动力学、材料学科之间的交叉学科,是一个

边缘性前沿学科的生长点.

还应该注意到，近几年来低温合成在新型插嵌化合物与金属有机化合物方面的重要进展.低温合成如果能加上高压条件，将会是一很有前途的新的合成方法. 在液氦温度下，在 100 GPa 以上的高压低温条件下，有可能得到金属氢这一令人瞩目的常温下的“高温”超导体. 人们寄以巨大的希望.

12.3.2 高压在材料的固态合成中的作用

高压在材料合成中的作用，在气体压缩法的晶体合成中已为人们所注意. 高压在材料的固态合成中的作用，效果尤为明显.

1. 高压可降低合成温度，增加反应速率，提高产物转化率，大大缩短合成时间. 还可以提高化合物的热分解温度. 如在以倍半稀土氧化物 $La_2O_3+Ln_2O_3$ 为起始原材料的 $LaLnO_3$ 的高温高压合成[31]中可以清楚地看到高压的这种作用.

2. 高压可使容许因子 $t=(r_A+r_O)/\sqrt{2}(r_B+r_O)$（$r_A$、$r_B$、$r_O$ 分别为构成 ABO_3 化合物的 A、B 和氧离子的半径）偏小、但基本符合 ABO_3 钙钛矿结构稳定条件、而利用一般常压高温方法合成不出来的某些化合物或固溶体，得以顺利合成. 如 $PrTmO_3$、$NdYbO_3$ 等[32].

3. 在具有 Tb^{4+} 和 Tb^{3+} 混合价的 F-Tb_4O_7 中，高压可使 $Tb^{4+}\longrightarrow Tb^{3+}$，导致 F-$Tb_4O_7$（萤石结构）$\longrightarrow$B-$Tb_2O_3$（单斜结构），从而高压具有一定的还原作用[33].

4. 相对常压高温合成而言，高压的作用，总的趋势是增加同一物质的致密程度，但其过程中有时是随压力的增加，沿配位数增加方向变化；有时是维持配位数不变，而改变堆积方式增加离子的密堆程度，详见 Spain 书. 高压往往还有增加结构对称性的趋势，如高温高压下生长出的 TbO_3 单晶体的结构与空间群同常压高温得到的双稀土化合物的结构 B-Ln_2O_3 的一致，但高压获得的结构中稀土离子配位数为 7，高于 B-Ln_2O_3 的配位数(6,7)，所以高压有提高结构对称性和配位数的作用[34].（然而必须指出，对于由两种对称性较高的原材料组成的混合系统，高压合成的新产物，其对称性不一定比原材料的高).

5. 高压可使高价氧化态稳定化. 一般 Fe、Co、Ni 的 +2、+3 价态较常见，而 +4、+5 的高价态不易出现. 但是在高压下，可以化合成稳定的高价氧化态化合物. Koijumi 等人[35]自己设计了一种特殊装置，在 2GPa、1000°C下获得了 $Ca^{2+}Fe^{4+}O_3$ 化合物，以后还获得了 $BaM^{4+}O_3$ (M = Mn, Co, Ni) 等.

6. 高压可使非晶态物质晶化成新的结晶态物质，也可使物质由非晶或中间亚稳态转变成另一种亚稳态 这是一种获得具有新结构、新性能的新材料的十分有前途的合成方法. 利用高压的这种作用，对 Nb-Si 非晶合金系统，通过高压变态有可能得到具有 $A15$ 结构的，具有较高超导转变温度的 Nb_3Si 合金[36]. 又如，以含有翡翠成份的非晶态玻璃作为原材料，在 2.0～4.5GPa、900～1450°C下，可合成出 $\phi 8\times 3$mm 的宝石级翡翠($NaAlSi_2O_6$)[37].

7. 高压可使一些物质，发生 4f→5d 的电子状态改变，从而导致相变，如 Ce 等. 高压还可使一些物质的电子状态从高自旋到低自旋状态的转变. 有的高压相，还可使某些掺杂元素，如

Eu^{2+} 的环境改变，有利于 $4f^7 \longrightarrow 4f^6 5d'$ 的跃迁，如高压相的 $SrB_8O_4:Eu^{2+}$ 即是，由此导致发光效率比常压相提高几十倍，甚至于一百倍[35]的重要结果.

8. 高压还可使一些非整数比的化合物更稳定. 高压也可使一些无添加剂就难于合成的材料，如 Si_3N_4 等在没有添加剂的情况下就可直接合成.

总之，高压在材料的固态反应和固态的合成中起重要的作用. 高温高压等极端物理条件下的物质固态反应特性及合成机理的问题，是一具有十分重要科学意义的前沿课题，很值得进一步深入研究. 目前急需深入研究高温高压合成过程中反应物质的晶体多形转变细节和化学反应微观状态的变化.

12.3.3 高温高压下人造金刚石的合成

由于同一物质的不同结晶形式间的能量差比其结合能约小两个数量级，所以物质在高压下的多形转变更容易发生. 金刚石是石墨在高温高压条件下的一种稳定的多形变态；它在常态下向石墨转变的焓变化 $\Delta H_{298} = 1893 \pm 84 kJ/g \cdot atom$，所以是一种变化缓慢得基本觉察不出来的亚稳相. 利用高温高压方法，人工合成出只有地球内部条件下才能形成的金刚石，具有巨大的科学意义，它在高压物理发展史上起了重大的推动作用. 现在金刚石已经成为工业生产中十分有用的战略材料，它作为高温高压材料合成的典型，激励着人们去寻找更多更新的有用亚稳相材料. 通过金刚石合成的介绍，就可以了解其它材料的高温高压合成法的梗概.

1. 高温高压合成原理

石墨和金刚石的晶体结构如图 12.3.1 所示.

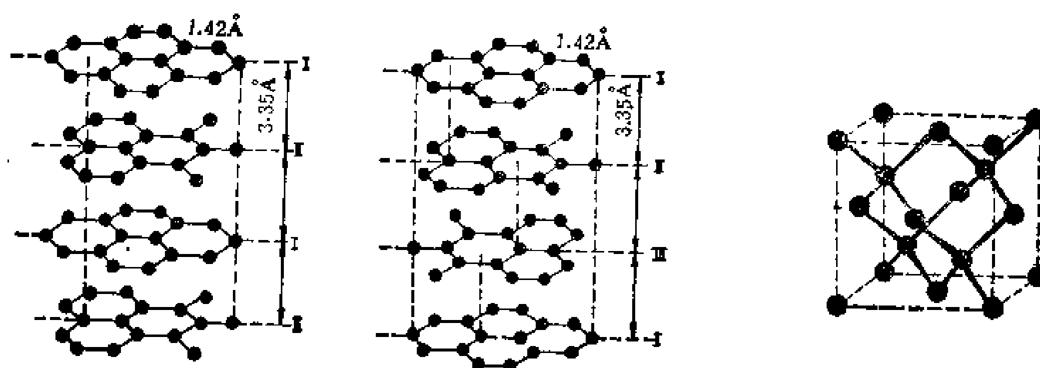


图 12.3.1 石墨和金刚石的晶体结构

(a) I II I 型石墨 (b) I II III I 型石墨 (c) 立方金刚石晶胞

石墨原子层内的碳原子以 sp^2 杂化，与相邻三个碳原子形成共价键，结合成平面六角网，每个碳原子还有较为自由的 $2p_z$ 电子在六角面网内形成金属键. 金刚石中的碳原子是以 sp^3 杂化，与相邻四个碳原子形成共价键，结合成正四面体，晶体形成面心立方结构. 两种类型石墨中的 I II III I 型，有利于转变成金刚石. 在高压作用下，石墨原子层间距缩短，相互作用加强；在高温作用下，碳原子热激发，振动加剧，改变电子组态机率增大. 在高温高压外部条件作用下，促使石墨相邻原子层面上的 $2p_z$ 电子形成共价键，最后导致石墨直接转变成金刚石. 这种直接的高

温高压多形转变，在130kbar、2700℃的条件下就可以实现.

如果在有触媒合金参与下进行金刚石高温高压合成，则所需的压力，温度降为50～60kbar、1300～1500℃. 合成温压条件的大幅度降低，缓和了对高压设备的苛求，使金刚石的工业生产成了现实. 一般合成金刚石，都采用加触媒的方法. 触媒合金的优选原则为：①所选触媒晶格的密集面与金刚石{111}面有结构对应关系；②有空的d壳层能促进石墨原子的$2p_z$电子垂直定向键；③触媒的熔点及其与碳的共晶温度低.

2. 合成方法

高压设备：一般用来进行材料高温高压合成的高压设备为二面顶、六面顶，而微型金刚石对顶砧，因压腔过小，不用于合成实验. 在二面顶高压设备中，经常采用两种产生高压的装置：BeLt装置(图12.1.14)或者Girdle装置(图12.1.15).

原料与组装：合成金刚石质量的好坏首先决定于所利用的原材料. 作为碳源的炭素材料，以石墨化程度好、结晶程度完整、晶粒度大的石墨为最佳. 触媒材料，以符合优选原则的Ni-Fe-Mn、Ni-Mn、Co等材料最适合.

为了合成符合不同要求的金刚石，如粒度较小的磨料级金刚石、粗颗粒高强度金刚石、大颗粒宝石级单晶体金刚石等，采用的石墨、触媒的匹配以及它们的组装方式都不相同. 为合成前两种金刚石，最简单的是采用石墨片和Ni-Fe-Mn触媒片，相间交替装入Belt或Girdle装置的试样室中.

压力和温度的测量：高压的测量，可利用Bi(I-II)、Tl(I-II)、Ba(I-II)等数种物质的压力固定点定标法，作压腔内的压力和外加载荷之间的校正曲线(见12.1.2)，以便从外加载荷值换算出实验时高压腔内的压力. 高压腔内的温度测量，最常用的方法，也是热电偶测量法. 高压下的高温测量，技术上比较困难，有关细节参阅本章所列的两本中文参考书.

合成的温度和压力条件的选择：研究材料的合成，需要相图的资料. 在金刚石没有合成成功之前，前人根据一些实验结果，加上一定的计算和外推，得到了碳的经验相图. 在金刚石合成成功之后，便从实验上测定了石墨—金刚石平衡线. 到目前，已有了较完整的碳的相图，如图12.3.2所示. I区为石墨稳定区，但在金刚石形成之后，金刚石也可在此温压区域中存在，不过不如此区域中的石墨稳定，所以是金刚石的亚稳区. II区为金刚石的稳定区，石墨的亚稳区，其中的斜线区为石墨变六方金刚石区，而点状区为有触媒参加下的石墨变金刚石的触媒反应区. IV区只有石墨能存在；V区只有金刚石能存在. "金属?"区为推测的、在压力足够高的条件下，可形成金属碳. *

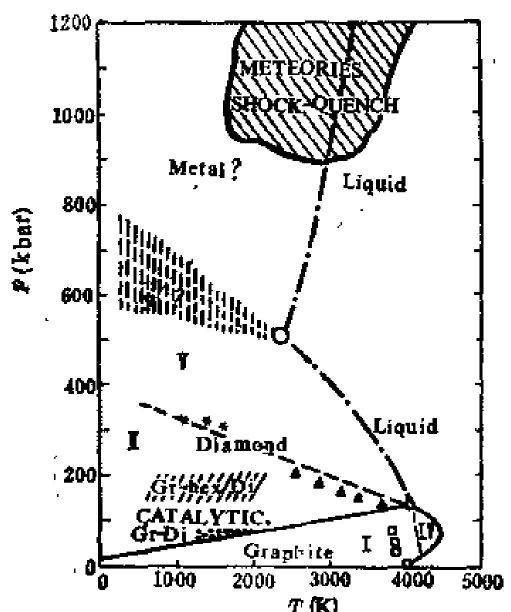


图12.3.2 碳的相图

·——在亿分之几秒内石墨变成金刚石. ▲——在十分之几秒内石墨变成金刚石，□——在千分之几秒内金刚石变成石墨.

由碳的相图中可以看到，I 与 II 区间的分界线，也称石墨-金刚石相平衡线，在一定的温度范围内，可视为直线. 在 1200～4000°C内可近似写成

$$P(\text{kbar}) = 7.1 + 0.0274T(\text{K}). \tag{12.3.1}$$

由平衡线可见，要使石墨变成金刚石，必须在相平衡线以上的高温高压条件下进行，而触媒反应区是较合适的温压区，所以工业上合成金刚石，都采取有触媒参加下的、温度为 1200～2000°C、压力为 50～100kbar 的、保温保压 3min 以上的高温高压合成条件.

升温升压方式：达到预定的同一合成温压条件的过程不同，所得的金刚石的质量和数量也不相同. 所以，具体的升温升压方式的选择，对金刚石的合成有重要影响. 图 12.3.3 给出了金刚石的三种生长区：I 高温区，II 中温区，III 低温区. 根据晶粒形成率和温度的关系知道，I、III 区生长速度慢，而 II 区比较快. I 区，生长速度慢，形成的晶粒少；由于靠近相分界线，易产生大晶粒；由于温度高，排杂容易，晶形好，强度高，也称优晶区. II 区，生长速度快，形成的晶粒多；由于远离相分界线，细晶粒多，粗颗粒少，也称富晶区. III区，生长速度慢，形成晶粒少；因温度低，不易排杂，所以晶体质量差，强度低，也称劣晶区. 由于三个生长区的差别，为了获得晶形完整、晶粒大、强度高的金刚石，应尽量利用 I 区的合成条件(如图 12.3.3 中 I 区的 A 点). 要达到 A 点的温压条件，可有很多升温升压程序. 如图中 l_1 和 l_2 过程，虽然最后同达 A 点，但效果很不相同. 沿 $p_1 l_2$A，要经过 II区 B 点，此时晶粒已经很快形成，且细的多，当状态变到 I 时，这些晶粒继续存在和长大，结果粒细、量多、连晶多，强度低. 沿 l_1A的路径，无此缺点. 因此，利用三种生长区的知识，可以设计多种升温升压方式，扬长避短，以期获得好效果.

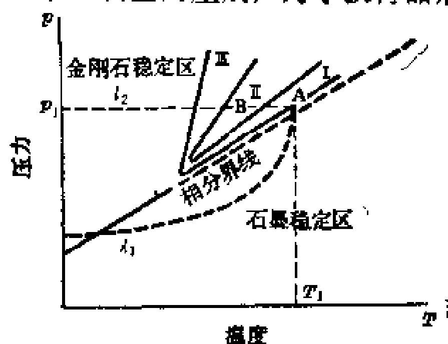


图 12.3.3 金刚石的三种生长区

合成实验：准备工作就绪，就可以开动高压设备，进行高压合成. 取出样品，经化学处理，除去未转化的石墨、触媒合金、混入的叶蜡石，可得金光闪闪的人造金刚石.

§ 12.4 应　用

现代的高压研究，已渗透到物理、化学、天体、地学、生物、国防技术各领域中，并形成了一门高压科学和技术的重要学科. 高压手段在许多基础问题研究中，已有许多应用. 由于篇幅所限，不作介绍. 这里只举几个涉及高压在材料合成方面应用的例子，其中所获得的材料有些已经有了重要的应用，有的将有重要应用的可能性.

1. 立方氮化硼(BN)的高压合成

原材料用六方氮化硼和触媒(如镁等). 六方 BN(白色)的结构与石墨相似，呈层状结构，层平面内的六角网，是由 B、N 相间结合而形成的. 可用两面顶的 Belt 高压装置等多种设备合成.

合成条件与金刚石大体相近，45kbar 以上，1500～2000°C，保温保压 3min 以上．合成后得立方 BN，结构与金刚石类似；是自然界中尚未发现过的新物质，它的硬度仅次于金刚石，是已知物质中第二硬的超硬材料；但它有比金刚石好得多的耐热性(可经受 1900°C，而金刚石仅能耐 700 多°C)和化学惰性，可用来制造刀具．若适当掺杂，可制成 n 型和 p 型半导体立方 BN．由六方 BN→立方 BN 的高温高压合成，是一种多形转变过程，已投入了工业生产．立方 BN 是一种重要的战略物资．

2．非晶态材料的高压晶化与超导材料的高压合成

非晶物质是从高温非平衡态以不同方式急速淬冷保存下来的、处于非稳定态的物质．在外界条件(如温度、压力等)的影响下，非晶物质可以从这种非稳定态经历一系列的过渡亚稳态转变到另一种亚稳态，也可以过渡到某种稳定平衡的结晶态．非晶态物质在外界条件下，进行的这种变态和晶化现象，伴随着一系列结构、组织、和性能的变化，高压对非晶物质的稳定性有极大的影响[36]．因此高压可以作为一种重要手段用来研究非晶态物质的晶化问题．高压对扩散型的晶化，可提高晶化温度，即高压抑制晶化；而对非扩散型的晶化，可以降低晶化温度，即高压有利于晶化．后者不仅在较简单的非晶 Nb-22at%Si 合金系统(600kbar)[36]中见到，在较复杂的非晶 $Ni_{83}Cr_7Fe_3Si_4B_3$ 合金[38]中也见到．高压对非晶物质的变态过程，包括晶化次序、各种相的相对稳定性、最终产物的结构等的影响都与常压晶化情况有较大的不同．高压对非晶态物质形成的固溶体的固溶度和固溶类型也会有很大的影响．

上述高压对非晶态物质晶化的重要影响，可以用来发展一种获得新亚稳相材料的新的合成方法——非晶高压变态合成法．这种方法有三个特点：① 非晶态物质中由于原子周围排列的无规律及其原子组态的近乎等价性，使得组成的系统在原子尺度范围内是均匀的，因此高压合成容易获得单相形式的物质；② 非晶态是非稳定态，能量状态较高，较易变态，所以较易实现合成；③ 由非晶态到另一亚稳态或者某一种稳定的晶态的转变，中间可经历一系列的亚稳态，如果适当控制高压高温程序，有可能获得种类很多、结构性能各异的新亚稳相．因此，以非晶态物质为起始原材料的高压变态合成方法是一有前途的合成方法．

作为高压应用的一例，新近何寿安、王文魁等人[38]以溅射沉积法得到的非晶 $Nb_{77}Si_{23}$ 合金作为起始原材料，在 12GPa、850°C 下退火 1440min，结果获得三相混合物(bccNb、hexNb-Si、A15Nb_3Si)，用感应法测得样品具有两个超导转变温度 T_c 分别为 19.1和8.0K．作者认为19.1K是来源于 A15Nb_3Si 相．这是目前文献报导中 T_c 最高的 A15Nb_3Si 相．

利用高温高压方法合成的超导材料已有 40 多种以上，其中在 70～90kbar、1400～2000°C 下合成的、具有立方 A15 结构的 Nb_3Ge 的 T_c(23.2K)为最高．有人认为三元系化合物，是新的高 T_c 超导材料中最有希望的材料之一．目前人们对 $CeCu_2Si_2$、$M_2MO_6X_6$(M 为非过渡元素，X 为硫族元素)、$T_{m2}Fe_3Si_5$ 等三元化合物超导性的高压研究有很浓的物理兴趣．在稀土三元系 Y-Th-C 的化合物高温高压合成中，最高的 T_c已达 17K．高温高压合成高 T_c 超导材料的研究，是目前十分活跃的研究课题之一．

3．稀土化合物的高压合成研究

稀土元素犹如"孪生兄弟"，性质极其相似，如第六周期的57～71号元素同处于IIIB族位置，有"类同位素"之称；它们大多有未满的4f壳层和几乎空着的d壳层，它们又各具有许多独特的性质．值得指出的是，稀土元素是周期表中能与其它元素化合，获得最多化合物的元素．然而，在常压高温条件下，这种化合仍然受到许多限制．由于稀土元素电子壳层构造的特殊性，在高温高压条件下，一定会有新的奇特变化，从而可能获得更多更新的化合物．我们期望从稀土元素的高温高压等极端条件下的研究中，发展高温高压极端条件下的稀土固体物理学这一边缘学科，并在高温高压合成研究中，创造出自然界不存在的多功能、高性能的新材料．

近几年，我们以倍半氧化物为起始原材料，第一次利用高温高压方法，在2.0～5.0GPa、900～1400°C温压范围中，合成出了$LaLnO_3$、$CeLnO_3$、$PrLnO_3$、$NdLnO_3$、$EuLnO_3$、$RE_2Fe_{4/3}W_{2/3}O_7$等30种双稀土化合物或固溶体．在稀土化合物的高温高压合成中，组装与合成金刚石不同，如图12.4.1所示．这是一种有用的较为常见的组装．合成是在改良了的Girdle型高压装置中进行的．合成过程中，先加压后升温，保温保压30min左右，然后急速降温，最后卸压．压

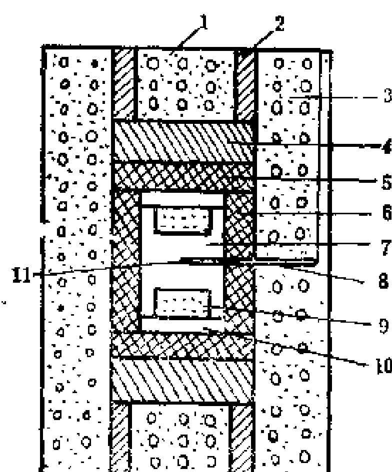


图12.4.1　样品组装图

1. 叶腊石柱　2. 钢圈　3. 叶腊石　4. 铁片　5. 石墨片　6. 石墨加热管　7. 氮化硼
8. 陶瓷管　9. 样品　10. 氮化硼片　11. 热电偶

力用Bi、Tl、Ba压力相变点来标定．每次合成都用Pt-6%Rh-Pt-30%Rh双铂铑热电偶测温和控温．合成产物经过X射线衍射分析，结果参见文献[40],[31],[33]等．由这些结果可以看到：① 30种产物中23种为单相物质，其中有六种是第一次获得的单相形式的物质、用高温高压只经30min就可得到单相物质，而常压高温$La_2O_3+Ln_2O_3$粉末的固态反应，要先混匀压形，1350°C预烧至少6h，然后碾碎再次混匀，最后在1650°C下燃烧6h才能得到ABO_3型化合物．对于$La_2O_3-Er_2O_3$系统，在常压、1250°C下保温192h后，主要获得的乃是C-$(La,Er)O_{1.5}$固溶体，只含有少量的$LaErO_3$；而在29kbar、<1250°C的条件下，仅30min就可获得纯的$LaErO_3$．有的在常压高温（1650°C）下经上百小时加热也不发生反应，但高温高压下可以迅速合成，如$NbYbO_3$等．对于$La_2O_3+Lu_2O_3$，在高压高温条件下甚至只要5～10 min，就可获得基本为单相的$LaLuO_3$．由此可以看到高压对固态反应和合成起着重要加速作用［见12.3.2的1和2］．

②30 种产物中有 $PrTmO_3$、$EuTbO_3$ 等 4 种物质，为文献中未见报导、常压高温方法合成不出来的、自然界中尚未发现的新物质. 另外，我们用高温高压方法，首次培养了 $EuTbO_3$ 单晶体，还发现了许多高温高压新相物质.

对上述产物还进行了物性的测量研究. 预期在进一步开展 $A_xA'_{1-x}B_yB'_{1-y}O_3$ 置换调变结构的合成中，将会有重要的应用.

4. 硼皮金刚石聚晶的高压合成研究

按 12.3.3 方法合成得到的人造金刚石，尺度较小(除了按大颗粒单晶生长工艺外)，限制了金刚石的扩大应用. 但是人们可以把金刚石按一定的粒度配比，混以 Ni-Si 等粘结剂，再经高温高压(60～70kbar、1700°C，保温保压 40s) 烧结聚合成大尺寸的、具有各种形状的大颗粒人造金刚石聚晶，于是可以扩大应用，作成车刀和各种钻头等工具.

由于金刚石的耐热性不高(700 多°C)和化学惰性较差的原因，用它所作的聚晶车刀不适于加工含铁族元素的黑色金属合金，也影响了高质量钻头的制造.

金刚石单晶体表面上的碳原子，存有一多余的电子，处于悬空键状态，而内部的缺陷处的碳原子也处于类悬空键状态，所以加热时易与外界的氧原子结合；也可与具有未满 $3d$ 壳层电子的铁族元素相互作用从而显示出不良的化学惰性. 1976～1977 年，我们按照少量硼原子可以稳定金刚石表面、界面或缺陷处碳原子悬空键、类悬空键的物理思想[41-43]，利用一般工厂生产出的不含硼的普通黄金刚石单晶体作原料，采取多种表面加硼处理工艺，或在粘结剂中有接加硼（用特殊混料工艺)，应用高温高压方法(在六面顶高压装置中进行)首次研制成功一种新型的硼皮金刚石聚晶[41]. 它有比用一般不含硼的黄金刚石单晶作原料、在同样合成条件下得到的金刚石聚晶，约高 200～300°C 的抗氧化温度和好得多的化学惰性[41,44]. 利用硼皮金刚石聚晶具有的好的耐热性能，可以采用高温银焊工艺，制成优良的石油地质取心钻头，创造了两项指标的最高记录[41]. 利用它的优良化学惰性和耐热性、制成车刀和镗刀，加工了重要的国防用材，提高了国防重要设备的寿命，通过了鉴定.

在硼皮金刚石聚晶的磨片表面，复盖以醋酸纤维薄膜作为固体径迹探测器，当中子穿过薄膜(不留痕迹)与聚晶中的 ^{10}B 发生 $^{10}B(n,\alpha)$ Li 反应放出 α 粒子打破薄膜留下径迹时，就可以显示一般难于检测的、属超轻元素的硼原子在聚晶中分布的微结构. 利用中子径迹显微照相术和离子探针，配合差热分析[45]，进一步验证了硼在硼皮金刚石聚晶中的微结构分布模型，对硼的作用机理有了重要认识.

硼皮金刚石聚晶已成为新聚晶品种，投入了工业生产.

一般有关高压研究方法的文献资料，对实际作法和经验，介绍较少，这给初学者带来一定困致. 本章对高压研究方法作了比较细致、具体的描述，希望能够成为读者进行高压实验的有益的参考资料.

参考书目

P. W. Bridgman, *The Physics of High Pressure*, Bell and Sons, London, (1949).

I. L. Spain and J. Poauwe, *High Pressure Technology*, Dekker, New York, (1977).

J. S. Schilling and R. N. Shelton, *Physics of Solid Under High Pressure*, North-Holland, Amsterdam, (1981).

吉林大学固体物理教研室高压合成组,《人造金刚石》,科学出版社,(1975).

Д. С. 齐克利斯著,《高压和超高压物理-化学研究技术》,科学出版社,(1983).

参考文献

[1] F. R. Boyd, *Modern Very High Pressure Techniques*, Ed. by R. H. Wentorf, Butterworth, (1962), pp. 151.

[2] G. J. Piermarini, S. Block and J. D. Barnett, *J. Appl. Phys.*, **44** (1973), 5377.

[3] J. Lees, *Advance in High Pressure Research*, Vol. 1, Ed, by R. S. Bradley, Academic Press, (1966). Chapter 1.

[4] A. S. Balchan and H. G. Drickamer, *Rev. Sci. Instr.*, **32** (1961), 308.

[5] F. P. Bundy, ibid, **46** (1975), 1318.

[6] J. W. Jackson and M. Waxman, *High Pressure Measurement*, Ed. by A. A. Giardini, Butterworth, Washington, (1963).

[7] 李永基、董维义,吉林大学自然科学学报, No. 2, (1979) 57.

[8] 王立中、董维义、金曾孙、崔启良等,同上, No. 3, (1984) 63.

[9] H. K. Mao and P. M. Bell, *Carnegie Institution of Washington Year Book* (1977) 904.

[10] H. T. Hall, *Rev. Sci. Instr.*, **31** (1960), 125.

[11] W. B. Wilson, ibid, **31**, (1960), 331.

[12] G. C. Kennedy and P. N. Lamori, *Progress in Very High Pressure Research*, Ed. by F. P. Bundy, et al., John Wiley, (1961), pp. 304.

[13] H. T. Hall, *NBS Specl. Publ.*, **326**, Ed. by E. C. Lloyd, (1971), pp. 303.

[14] D. P. Kendall, P. V. Dembowski and T. E. Davidsan, Rev. Sci. Instr., **46** (1975), 629.

[15] 崔硕景、城谷一民、八木健彦、秋本俊一, *JHPI*, 22(4), (1984) 169; 聂崇礼译,《人工晶体》, **14** (1985), 142.

[16] 许大鹏、崔硕景、苏文辉、王佛松、王生龙,高等学校化学学报, **7** (9), (1986).

[17] R. A. Forman, G. J. Piermarini, J. D. Barnett and S. Block, *Science*, **176** (1972), 284.

[18] G. J. Piermarini, S. Block, J. D. Barnett and R. A. Forman, *J. Appl. Phys.*, **46** (1975), 2774.

[19] D. L. Decker, *J. Appl. Phys.*, **36** (1965), 157; **37** (1966), 5012; **42** (1971), 3239.

[20] H. K. Mao and P. M. Bell, *High-Pressure Research Applications in Geophysics*, Ed. by Muri H. Manghnani and Syun-iti Akimoto, Academic, New York, (1977), pp. 493.

[21] S. Block, R. A. Forman and G. J. Piermarini, *ibid* pp. 503.

[22] D. A. Neison, Jr. and A. L. Ruoff, *Phys. Rev. Letters*, **42** (1979), 383. (注:本文确定的氙的金属化相变压力值有误,后来作者自己作了校正.)

[23] 鲍忠兴、张芝婷、俞汀南,第二届全国高压会议论文集,中国物理学会编,成都, (1983), pp. 52.

[24] F. P. Bundy and K. J. Dunn, *Rev. Sci. Instr.*, **51** (1980), 753.

[25] H. K. Mao anp P. M. Bell, *Carnegie Institution of Washington Year Book*, (1979), pp. 411.

[26] 邹广田、金曾孙、崔启良、赵永年,第二届全国高压会议论文集,中国物理学会编,成都, (1983) pp. 45.

[27] D. M. Adams, S. K. Sharma and R. Appleby, *Applied Optics*, **16** (1977), 2572.

[28] S. K. Sharma, H. K. Mao and P. M. Bell. *Phys. Rev. Letters*, **44** (1980), 886.

[29] Y. Fujii, O. Shimomura, K. Takemura, S. Hoshino and S. Minomura, *J. Appl. Cryst.*, **13**(1980), 284.

[30] A. Jayaraman, *Rev. of Modern Physics*, **55**(1983), 65.

[31] 苏文辉、吴代鸣、马贤锋、千正男、王一峰、李晓原、周建十等, *Physica*, **139 & 140 B**(1986), 661.

[32] 苏文辉、吴代鸣、李晓原、马贤锋、周建十、千正男、王一峰, *New Frontiers in Rare Earth Science and Applications*, Vol. 1, Ed. by Xu Quangxian and Xiao Jimei, Science Press, Beijing, China, (1985), pp. 342.

[33] 周建十、苏文辉, 第三届全国高压学术报告会论文集, 中国物理学会编, 吉林大学出版社, 1985 年 9 月.

[34] 周建十、苏文辉、杨光弟, 同上.

[35] M. koizumi, *Studies on High Pressure-temperature Synthesis of New Materials An Interim Report of Research Activities*, Osaka University. November, (1983).

[36] 王文魁, 物理学进展, **4**(1984), 525.

[37] 阎学伟、马贤锋、千正男、王一峰、苏文辉, 高等学校化学学报, **7**(1986), 569.

[38] 王钊、孟昭富、王煜明、王文魁、王松涛, 物理学报, **34**(1985), 48.

[39] 何寿安、王文魁等, *Chinese Phys. Letters*, (1986), 待发表.

[40] 苏文辉、吴代鸣、李晓原、马贤锋、周建十、千正男、王一峰、刘维娜、葛中久, *Physica*, **139 & 140 B**(1986), 658.

[41] 崔慧聪、李延臣、苏文辉、千正男等, 吉林大学自然科学学报, No. 1, (1979) 77.

[42] 吉林大学固体物理教研室等, 同上, No. 4(1980) 83.

[43] 苟清泉, 同上, No. 2, (1978) 35.

[44] 何岚鹰、苏文辉、千正男、张淑琴, 第三届全国高压学术报告会论文集, 中国物理学会编, 吉林大学出版社, 1985 年 9 月.

[45] 苏文辉、何岚鹰、张淑琴, *Physica*, **139 & 140 B**(1986), 654.

附录　研究生固体物理实验内容简介

实验1　非晶态径向分布函数(RDF)的测定

(武汉大学物理系)

实验目的:

1. 熟悉具有短程序原子排列的非晶态材料的X射线衍射特征.
2. 掌握测试非晶态结构的实验技术.
3. 求出非晶态材料中平均原子间距、最近邻原子配位数和短程有序畴的大小.
4. 进一步熟悉X射线衍射仪实验技术和用计算机处理实验数据的方法.

仪器和材料:

日本DX-3A衍射仪或日本理学12kW转靶X射线衍射仪、晶体单色器、Mo靶或Ag靶.IBM或APPLE微机.

非晶态试样(金属玻璃、非晶半导体,氧化物玻璃,非晶态无机化合物等).

实验内容:

1. 衍射强度测量

(1) 试样制备: 条带试样须装在自制的带水平方向可调节夹具的试样架上, 使试样保持平整. 粉末试样经研磨、过筛后在试样架上压成试样.

(2) 阅读衍射仪的一般操作规程,了解各部件和各按钮的功能,在教师指导下操作仪器.

(3) 将试样装到已调整好的衍射仪测角台上,以 $2\theta/\theta$ 联动方式,用Mo靶或Ag靶辐射,进行连续扫描或步阶扫描,测得衍射强度数据,其具体实验条件和测量步骤见正文.

2. 查阅必要的各种参数

(1) 查阅按解析或计算各元素的原子散射因子的参数(参考文献见正文).

(2) 查阅各元素的Compton散射强度值, 然后由计算机进行一元三点样值, 给出各点的值.

(3) 查阅各元素的X射线质量吸收系数、并按组元平均,求出平均线吸收系数.

(4) 测量试样的厚度和试样的平均原子数密度.

3. 计算机数据处理

(1) 熟悉计算机的各种操作指令.

(2) 阅读已编好的计算机源程序.

(3) 输入 X 射线衍射强度原始数据及上述查阅的必要的各种参数.

(4) 由计算机绘出表征非晶态结构的干涉函数、双体相关分布函数和径向分布函数等图形，并由这些结果求出平均原子距离、最近邻配位数和短程有序畴的大小.

实验课内学时：约 16 小时.

注：对容量较小的 APPLE 计算机：数据处理必须分如下几个部分：①输入原始数据并作偏振、吸收修正；②计算 $\langle f^2\rangle$、$\langle f\rangle^2$ 和 Compton 强度，求校准化因 $\alpha\beta$，并计算出干涉函数；③快速傅里叶变换，给出 $g(r)$ 和 RDF(r)。

(罗远苏执笔)

实验2 多晶和单晶X射线衍射仪实验

（中国科大基础物理中心）

实验目的：

1. 熟悉X射线衍射仪常规操作和脆性材料粉末试样制备技术.
2. 熟悉定性相分析方法.
3. 对近(100)或近(111)硅单晶进行定向.
4. 对硅单晶上硅化物膜作相分析.

仪器和材料：

日本理学D10C型X射线衍射仪.

NaCl单晶、硅单晶、硅化物/硅单晶试样.

实验内容：

1. 粉末试样相分析

(1) 将小块硅单晶研磨、过筛，在试样架上压成试样.

(2) 阅读衍射仪操作规程，熟悉各部件和按钮的功能，在教师指导下操作仪器.

(3) 将试样装到已调整好的衍射仪测角台上，以$2\theta/\theta$联动方式，用铜靶测出衍射图，隔5°在记录纸上标记2θ角度.

(4) 测量衍射峰2θ角，查出晶面间距d. 以最强线为100，测出峰强度. 与PDF卡片的d值和强度进行对照，进行相的鉴定.

(5) 将小块NaCl单晶研磨成粉末，混入硅粉，以硅为内标，校正仪器的2θ值，根据NaCl衍射峰进行相分析. 研究生也可用自带的样品代NaCl.

2. 近(100)或近(111)硅单晶的定向

(1) 将近(100)硅片装到测角台上，在硅片上作记号并使标记向上，保持$2\theta/\theta$联动、转动探测器到硅(400)衍射峰位处，此时一般得不到很强的衍射. 保持2θ不动，单独转θ角，在硅片偏离角度小于2～3°的条件下可在θ'处得到强衍射. 将硅片绕样品法线转90°使记号向右，重复实验在θ''处得到强衍射.

(2) 在极射赤平投影图上标出硅片表面法线、硅片上的记号，$\theta'-\theta$和$\theta''-\theta$角，确定硅的(100)法线和表面法线的夹角.

(3) 将$2\theta/\theta'$或$2\theta/\theta''$联动起来，可测得铜靶上杂质标识谱(如蒸发到靶上的钨L线)引起的硅的衍射峰.

3. 硅单晶上硅化物薄膜的相分析

(1) 将样品装上测角台，按$2\theta/\theta$联动方式测得衍射图，硅化物层较厚时(>200nm)可得硅

化物衍射峰．但有时还出现上述靶上杂质标识谱引起的硅衍射峰．

(2) 在硅强衍射峰位上固定 2θ，单独转动 θ 约 1° 左右，可使杂质标识线衍射峰大大减弱．

(3) 对照 PDF 卡片，对硅化物进行相的鉴定．

实验课内学时：24～28 小时．

(吴自勤执笔)

实验3　蒸发薄膜的透射电镜和扫描电镜观察

(中国科大基础物理中心)

实验目的:

1. 熟悉蒸发镀膜工艺及干涉显微镜测厚方法.
2. 了解透射电镜操作,标定电子衍射图样.
3. 了解扫描电镜操作,测定球冠状小岛形态.
4. 熟悉暗室技术.

仪器和材料:

HU11A 型透射电镜(60 年代商品)、国产 DX-3 型扫描电镜、小型镀膜仪、干涉显微镜、比长仪.

In-Ga 合金(共晶成分)、In、Si 单晶、NaCl 单晶.

实验内容:

1. 制备蒸发薄膜、测量膜厚.

(1) 将新鲜解理的 NaCl 单晶放入镀膜机,蒸发一层约 10nm 碳膜(也可由实验室提供).

(2) 按点源蒸发公式计算一次蒸发同时获得 200nm 和 50nm 膜的实验参数(参考第一章薄膜制备), 厚膜供扫描电镜观察用, 薄膜供透射电镜观察用. 称好 In 和 Ga 料的重量.

(3) 分别将抛光并清洗的 Si 片,有碳膜的 NaCl 片放在指定位置,将 In、Ga 料放入指定高度的蒸发器. 在 Si 和 NaCl 片下放置玻璃片作为陪片供测厚用. 蒸发 In-Ga 膜和 In 膜.

(4) 玻璃片上被挡住部分和未挡住部分交界外形成金属膜台阶,用干涉显微镜测 200nm 膜厚. Si 片和 NaCl 片有一定厚度,对蒸发原子会造成阴影或堆积、影响台阶的厚度和锐度, 要选择无上述影响的部分进行测量.

2. 透射电镜观察

(1) 将 NaCl 上的金属膜/碳膜用蒸馏水漂浮起来(注意膜一浮起来就将 NaCl 片取出, 以免 NaCl 溶入水中过多、乾燥后沉积在膜上),用电镜铜网将膜捞起,烘干后送入电镜观察.

(2) 拍摄 In-Ga 膜、In 膜明场象、暗场象和选区电子衍射图样. In-Ga 膜在蒸发过程中凝聚成孤立小岛,其衍射图样是二、三个弥散的衍射环. In 膜上有空隙(网络状), 其衍射图样是许多明锐圆环.

(3) 用比长仪测定多晶 In 膜衍射环直径 $2R$,根据公式 $Rd=L\lambda$(参考第三章)算出 d 值, 与 PDF 卡片对照确定为 In. $L\lambda$ 值可用实验室提供的已知 d 值的 Al 膜和 Au 膜的衍射照片进行测定.

3. 扫描电镜观察

(1) 将镀上厚的 In-Ga 膜的 Si 片解理成二片，一片平放，一片垂直放(解理面朝上)在试样台上，用扫描电镜观察(NaCl 片不导电，不宜用).

(2) 分别拍摄二次电子象，水平样品上的膜由圆状小岛组成，垂直放的 Si 片的一侧显示圆弧状小岛外缘，说明 In-Ga 小岛呈球冠状.

(3) 根据圆弧状岛外形，测出 In-Ga/Si 接触角.

4. 暗室技术(印相、放大).

实验课内学时: 24～28 小时.

(吴自勤执笔)

实验4　四极质谱计在表面物理实验中的几种应用

（复旦大学表面物理研究室）

实验目的：

1. 熟悉超高真空系统.
2. 四极质谱计用作剩气分析器及He质谱检漏计.
3. 四极质谱计作SIMS之用.

*4. 四极质谱计作热脱附谱(TDS)测量.

仪器和材料：

超高真空机组(背景真空度$<1\times10^{-8}$Pa)；四极质谱计(国产的也可，如北京科学仪器厂或沈阳教学仪器厂出品)；Ar^+离子枪(如无SIMS专用离子枪，可用溅射离子枪代替)；程序升温单元(可自制)；高纯Ar、O_2气及He(回收)气；高纯Al片或Al箔(其它容易获得的金属或半导体亦可.)

也可使用现成的大型电子能谱仪或离子微探针等成套设备.

实验内容：

1. 熟悉超高真空机组的操作

了解设备的硬件与软件；充入N_2(可用LN_2，应预抽导入管道)，打开真空室；装入有关样品(铜垫圈密封的螺丝不必拧得很紧，即使有微漏，可留作下一步实验之用，从而取得金属密封的实践经验)；按程序抽高真空度，通过电离规的测量认识溅射离子泵(或聚苯醚扩散泵)的工作性能；在$p\leqslant1\times10^{-5}$Pa时，用乙醚或乙醇检查可疑之处(重点是更换过的垫圈密封)；如有快速进样系统或真空室，当它们打开时间很短、而真空度能较快地进入10^{-7}Pa，可启用升华泵(TSP)，如果真空度提高后较快地回降，应怀疑存在微漏(包括不锈钢与焊缝等内在质量问题).

2. 四极质谱计的RGA应用

在质谱计可工作的气压强范围内，启用质谱计作剩气分析，考察不同压强下剩气组成的变化. 所取质谱范围受质谱计限制，一般考察到60～70amu即可；与此同时熟悉四极质谱计的性能，调节有关参量，考察质谱计在低amu和高amu二端的灵敏度和分辨率(谱峰形状)的变化；作单个质量峰的扫描，调节参量以获得最佳的分辨率与灵敏度；设置人为的微漏(可略为旋松一、二个螺丝，直到显示适当的平衡压强)，用He气检漏. (如不给实验者知道微漏处，可训练He质谱检漏的程序)；烘烤超高真空机组以获得极限背景真空度，在烘烤过程中，随时观察气压强的变化，如能用质谱计考察气体脱附随温度变化的过程，可获得有用的经验；熟悉在室温时，不同剩气总压强下的剩气组成及相对强度，这种知识有助于判断超高真空系统的工作状态. (启用四极质谱计的初始阶段，有很强的H_2O出现，其来源是质谱计灯丝加热引起脱附所致，长时间使用才

能避免这种干扰).

3. 高纯(最好4N以上)样品(Al、Si等单晶或多晶)磨抛成镜面(最后用金刚钻研磨膏)后,放入系统;在超高真空条件下,分析样品的组成. 开始时 Ar^+ 离子枪宜用低能量和小束流,并注意二次离子发射强度随时间逐渐减小;除了对杂质元素作指纹鉴定外,还应注意Al的各种电离态,其氧化物离子以及 Al^+ 的集团(cluster)的强度变化;再用动态SIMS条件考察上述各种离子的强度变化,作为深度分布的粗略剖面分析(如有能扫描的溅射离子枪,则结果更好),直至 AlO^+ 讯号很小或 Al^- 讯号降低很多,(如果 AlO^+ 讯号始终维持较高数值,应怀疑钢瓶高纯Ar含有较多 H_2O,可用 LN_2 过滤);改变 Ar^+ 的能量与束流,考察各组成的强度变化;如能改变样品的角度取向,可考察离子发射的角分布(及其随入射离子能量的变化);放入微量 O_2(如无漏阀,可人为造成微漏而放入空气),考察各组成的强度变化;测定发射离子的能谱,可利用专有设备或改变质谱计的抽取场数值或在样品上加装可调电位,记录不同离子的能谱,改变有关参量,考察各能谱的变化,并利用能谱减轻质谱干扰.

*4. 四极质谱计作TDS测量(从略).

实验课内学时: 20~30小时,视设备条件而定.

(朱昂如执笔)

实验5 X射线光电子能谱用于表面吸附实验

(复旦大学表面物理研究室)

实验目的:

1. 样品制备.
2. 熟悉XPS谱仪的基本性能.
3. XPS观测芯能级的化学位移和伴峰结构.

*4. 金属表面吸附的XPS实验.

仪器和材料:

X射线光电子能谱仪(进口的各种型号,国产的为沈阳科仪厂或新跃仪表厂制造),附有溅射离子枪,进气系统,以及样品温度控制等装置.

易于取得的金属或半导体的单晶,多晶或粉末样品;高纯气体.

实验内容:

1. 样品制备

(1) 单晶薄片,半导体材料的某些解理面在国内不难取得(如Si(111)和GaAs(110),但现成材料往往偏离标称的指数面几度). 金属单晶如是已知晶面的薄片,只需略加磨抛即可装入谱仪. 如需从单晶杆上截取薄片,要有专用的火花切割机及X射线衍射仪,二者的二维测角计是公用的. 先从单晶杆的大致晶轴方向,以低功率脉冲火花切出所需晶面,其厚度决定于材料强度和直径. 由衍射仪精确定向,必要时(例如偏差$<1°$) 用测角计校正后再次切割晶面. 然后粗略磨抛平整后,铸入圆柱形塑料模子中,抛光机夹持模子作摆动磨抛,加压不宜大,使抛光面自然趋于低指数面. 时间不宜长,一旦在400倍显微镜下见不到划痕时,即可停止. 晶片从模子中溶出后即可装入谱仪. 如要制备阶梯表面,可按台面宽度计算偏离低指数面的角度,切出高指数面后,经退火自然形成阶梯表面.

(2) 多晶样品只须作一般磨抛即可(避免此过程中的沾污).

(3) 粉末样品可均匀地压在In箔(用高纯In锭自行轧制)上,再装于样品座上(但样品加热温度受限制),或用压机制成薄片.

2. 了解XPS谱仪的基本性质

(1) 使分析室的背景真空度升达10^{-8}Pa量级(否则实验时间受限制).

(2) 测定电子倍增器的坪曲线从而确定其工作电压,X射线枪的电功率,分析器通能及缝宽定于适当(偏低)值,分析器调至一定分析能量并固定,使讯号有足够的计数率(例如10^4CPS),改变倍增器高压,作计数率对高压的坪曲线. 由此决定工作电压.

(3) 测定X射线枪的电功率参量与光子通量的(相对)关系. 固定其它参量,单独改变X射

线枪的高压或灯丝发射电流，从对应的光电子计数作为光子通量的对应值，作出关系曲线.

(4) 考察分析器缝宽与通能对灵敏度与分辨率的关系，选用一个自然宽度较小的芯能级，记录它在不同缝宽与通量时的半峰值宽(FWHM)和谱峰面积. X射线枪在一定的电功率下，常以(多晶)Ag($3d_{5/2}$)作标准，得出峰面积计数率值对 FWHM 的曲线，这是谱仪的最主要的指标.

3. 芯能级的化学位移和伴峰结构的 XPS 考察取 Cu、Cu_2O 及 CuO (后二者可用粉末 (高纯试剂)样品)作 Cu($2p_{3/2,1/2}$)谱，考察 Cu 在不同化学环境下的峰位及 FWHM，同时注意它们的伴峰形态. 此外作 O(1s)谱(包括 Cu 上的表面吸附)，对这些谱作谱峰解叠处理，并对各个峰作解释(必要时再作一些简单的实验). 通过上述结果还可校核所用谱仪的相对灵敏度因子.(须注意 CuO 在表面清洁时容易还原成 Cu_2O). 其它样品，如 Zn 和 ZnO；Ti、TiO 和 TiO_2 等都可作本实验之用.

4. XPS 用于金属表面的吸附实验

可取金属 Cu 或 Zn 等过渡金属作为吸附表面，经表面清洁处理后，以 O_2 作为吸附气体，做吸附动力学实验. 从低曝露量开始，逐次测定基体与吸附物的芯能级光电子发射强度，作复盖度对曝露量的曲线，并由此得出粘着系数对复盖度的曲线. 吸附趋于饱和时即可停止进一步吸附. 然后逐渐加热基体，记录有关能谱的变化，取得相应的热脱附或分解 (例如氧化后再作低温吸 H_2O)谱. 考察此过程中的化学位移. 除此之外，还可观测吸附过程中价带的变化，为此记录不同吸附阶段的价带谱($E_F=0\sim25eV$)，从差谱讨论 EDC 中有关的轨道能级.

实验课内学时：24～32 小时.

(朱昂如执笔)

实验6　俄歇电子能谱表面分析

（复旦大学表面物理研究室）

实验目的：

1. 熟悉AES谱仪的工作性能.
2. AES用于表面组成分析.
3. AES做深度分布的剖面分析.

*4. 有关择优溅射的实验.

仪器和材料：

俄歇电子能谱仪（各种进口的型号，包括SAM；国产为沈阳科仪厂制造或自行组装的），附Ar^+溅射离子枪等附属设备，最好有样品温度控制单元及蒸发器.

样品可用各种易得而有意义的材料（Si、GaAs单晶等；不锈钢或其它合金多晶，也可以是经腐蚀的材料）.

实验内容：

1. 了解AES谱仪的基本性质

（1）样品经必要的处理后放入谱仪并达到超高真空；AES电子枪选用常规能量与束流，记录0～1000eV的各种AES谱，包括N(E)谱，dN/dE谱；鉴别各谱峰所对应的元素，考察同一俄歇跃迁在不同模式能谱中的形态，了解二次电子的一般分布.

（2）在低能端与高能端各选择一个合适的（有足够强度和分辨率）的谱峰作窄谱扫描，改变分析器的缝宽和通能，考察谱峰强度及其FWHM的变化，取得选定缝宽和通能的经验.

（3）改变AES电子枪的工作参量（能量与束流），考察上述谱峰的变化，取得设定这些参量的经验.

2. 对样品作AES定量分析

可选用的样品很广泛（合金元素的原子百分浓度应≥1%），如具有自然氧化层的金属或半导体；薄膜涂层，其厚度最好是几个ML，或经一定处理而形成的薄膜（如钝化膜）材料（原子序数Z较低的轻元素易于分析）. 先做定性分析，确定样品的组成元素. 然后对有关元素进行定量分析（利用提供的相对灵敏度因子）. 以不同计数方法（峰-峰高和峰-本底高）比较所得结果. 用已知化学组成比的稳定化合物，测定本谱仪有关的相对灵敏度因子. 在定量分析的开始与最后，用大通能记录C(KLL)谱，以监视样品在测量过程中沾污的程度.

3. AES用作深度分布的剖析

选用某些组成具有一定深度分布的样品（例如金属或半导体的自然氧化层；加热后形成表面偏析的样品；或经适当工艺在表面形成较薄覆盖层的样品）；选定俄歇峰作定量分析；开启Ar^+刻

蚀枪，选用适当的能量与束流(最好用扫描方式)，按刻蚀速率选定适当时间间隔，记录上述俄歇谱、将所得数据按讯号强度对时间作图，表示各组成(相对)含量的深度分布. 注意组成的相对含量变化时，可能出现峰位移动. 考察在离子刻蚀时，开启和关去 AES 电子枪的效应(用较轻的碱金属元素). 对界面明锐的样品，用较大能量的 Ar^+ 刻蚀，从 AES 的深度分布考察离子的撞击效应.

4. 用 AES 考察离子轰击的择优溅射

选用已知化学组成比的材料(例如 GaAs、黄铜或已知组成的不锈钢)，多次改变 Ar^+ 离子刻蚀条件(主要是能量)，通过 AES 的定量分析，考察有关组成的相对浓度变化，获得减小选优溅射效应的经验.

实验课内学时: 24～30 小时.

(朱昂如执笔)

注: 以上三个表面实验的部份内容是共通的，实验内容的上述安排是为了均衡每个实验的工作量. 可以根据实验条件及训练要求对上述内容作调整或增删.

实验 7 固体相变过程的超声衰减及声速测量

（南京大学物理系）

实验目的：

1. 熟悉试样制备及换能器耦合.

2. 了解超声测量装置的使用，测量相变过程的超声衰减系数.

3. 了解脉冲回波重合法测量声速的技术，测量固体相变过程的声速变化及相变的各向异性弹性系数的变化.

仪器和材料

Matec-6600 超声测量仪器（可同时测 α_s 和 v_s），国产 DSC-1 超声衰减仪或自制超声衰减与脉冲回波重合法测声速仪器.

试样为接近等原子百分比的 NiTi 合金或相变点在 200°C以下的铁电晶体.

实验内容：

1. 试样制备及换能器的粘接

（1）将多晶 NiTi 合金（或具近二级相变的 GMO，KDP 等晶体）试样切成 ϕ15mm，长 15～20mm 左右的圆柱体或长方体. 上、下两端面经粗、细砂纸磨后再抛光. 使平行度达 1 分之内，平面平整度好于一个光圈. 如果是单晶试样，则先定向后再切割加工，通常通声方向应与试样某一轴向相重合.

（2）清洗试样端面及换能器表面，在试样的一个端面上涂少许硅油，将基频为 5 或 10MHz 的 X 切石英换能片（纵波）均匀地粘贴在试样之上.

（3）将贴有换能器的试样放入夹具，并调节夹具使回波成一列指数衰减的回波列.

2. 超声衰减系数测量

（1）阅读超声衰减测量装置说明书，依次开启各部件的电源，用正文所述方法，可得室温下的衰减系数 α.

（2）按一定的变温速率测量不同温度下的衰减系数由此可观察到相变点附近的衰减峰值.

（3）改变测试频率，测量衰减的温度谱，并可求得衰减与频率的关系，一般 $\alpha\propto\omega^2$，如果是二级相变，可画出 $\ln\alpha\sim\ln(T-T_c)$图，从斜率上求出临界指数 ρ.

3. 声速测量

（1）按正文所述的脉冲回波重合法测量室温下声速.

（2）改变温度，测量声速与温度的关系，对 NiTi 可求得相变点附近的极小值.

（3）如在单晶试样，可改变弹性波在试样中的传播方向和振动方向，求得相应的弹性系数.

（4）Matec-6600 超声测量装置经适当联结，可同时测量超声衰减系数和声速.

实验课内学时： 24～28 小时.

（朱劲松执笔）

实验8　马氏体相变内耗的研究

（南京大学物理系）

实验目的：

1. 熟悉用扭摆法测内耗的原理和方法.

2. 了解马氏体相变内耗的机制和规律

仪器和材料：

倒扭摆仪及相应的自动控温装置，材料为具有马氏体相变的 FeMn 合金（或金镉合金）.

实验内容：

1. 试样制备与安装

将 FeMn 合金制成 ϕ1.5mm 的丝状样品，按正文中所示方法把样品夹好. 下夹头与底部相连，固定不动，上夹头和连杆连在一起，并由悬丝通过定滑轮和平衡重物相连（如图 5.1.5 所示），连杆上的反射镜反射水平光束到光标尺上供目测.

2. 内耗的测量

（1）多次按动叩击键，使电磁铁多次同步吸引软铁，这样就使扭摆振幅增大到所需振幅. 然后停止电磁激发，使扭摆进入自由衰减运动，记下振幅从 A_1 衰减到 A_{n+1} 的振动次数 n，由式(5.1.22)可算出内耗 Q^{-1}，同时记下振幅从 A_1 衰减到 A_{n+1} 所需时间 t，由式(5.1.32)可求出频率.

（2）以一定的变温速率，测量内耗的温度谱（在室温到 250°C 范围内），并画出 Q^{-1}-T(°C) 曲线.

（3）改变变温速率($\dot{T}$)，再测 Q^{-1}-T(°C) 关系.

（4）改变惯性元件的重量或惯性元件离小镜的距离来改变频率，测出不同频率 f 下的 Q^{-1}-T(°C) 关系.

（5）根据以上实验结果，画出内耗峰值 Q_{max} 和 $\dot{T}/f$ 的关系图，并对关系图进行讨论.

实验课内学时： 24～28小时.

（沈惠敏执笔）

实验 9 点缺陷内耗的研究

(南京大学物理系)

实验目的:

1. 熟悉用扭摆法测内耗的原理和方法.
2. 了解和研究与体心立方金属中间隙原子有关的内耗.

仪器和材料:

倒扭摆仪和自动控温装置,含少量碳的 α-Fe 固溶体.

实验内容:

1. 试样制备及内耗测量

将 α-Fe 制成 ϕ1.0～1.5mm 的丝状样品,按正文所述方法夹持在倒扭摆仪上,采用自由衰减的方法测量内耗,在频率 $f_1=1\text{Hz}$ 条件下,在 0～150°C范围内测量内耗的温度谱,画出 Q^{-1}-T(°C) 关系可得 Snoek 峰.

2. 测量碳的激活能 H

改变频率,在 f_2 频率下重新测量在 0～150°C 范围内的 Q^{-1}-T(°C) 曲线,由二次温度谱相应的频率和峰温,由式(5.1.52)求出激活能 H.

3. 如改变试样中碳含量,可验证式(5.1.65)的关系,即内耗峰高正比于碳含量.

实验课内学时 16～24 小时.

(沈惠敏执笔)

实验 10　低温位错弛豫内耗峰的测量

(南京大学物理系)

实验目的:

1. 熟悉静电法音频内耗仪的测试原理和方法.

2. 了解和研究低温位错弛豫内耗峰——Bordoni 峰.

仪器和材料:

自制静电音频内耗仪及低温装置和抽真空系统. 材料为多晶铜或单晶铜.

实验内容:

1. 试样制备与安装

将多晶或单晶铜冷加工形变,并加工成 0.5mm×4mm×40～50mm 的片状试样, 采用单端夹持的方法安装试样,使自由端处于检测电极和驱动电极之间,放入低温装置中, 测量时还要抽真空.

2. Bordoni 峰测量

采用频率为 1kHz, 在－150°C到 0°C范围内测量内耗的温度谱, 从 Q^{-1}-T(°C)图上获得(Bordoni 峰.

3. 求出位错弯结对形成的激活能

Bordoni 峰是位错弛豫型内耗,改变测试频率,其峰温也将发生变化, 根据不同测试频率相应的峰温,代入式(5.1.52)可求出激活能.

4. 改变冷加工量或其它条件(如加杂质、改变热处理条件)测出 Bordoni 峰的变化规律并作出讨论.

实验课内学时: 16～24 小时.

(沈惠敏执笔)

实验 11　用内耗和弹性模量的测量研究钼中位错的钉扎效应

(南京大学物理系)

实验目的:

1. 熟悉 Marx 三节组合振子测内耗和弹性模量的原理和方法.
2. 验证 G-L 图和 $t^{2/3}$ 的 Cottrell-Bilby 关系.

仪器和材料:

Marx 三节组合振子仪和钼单晶.

实验内容:

1. 试样制备与安装

石英振子的基频为 50～86kHz,钼单晶磨成 $4\times4\text{mm}^2$ 的棒状试样，其长度由石英振子的基频决定,驱动石英振子,检测石英振子和试样之间用 502 胶或环氧树脂粘接.

2. G-L 图

按正文所述方法,用强迫共振的半宽度测出内耗,即由式(5.1.15)求出内耗,再由式(5.1.38)求出比例常数 A,并先不粘试样时,测出 Q_q^{-1},称出石英振子及试样重量,由式(5.1.39)求得试样的内耗 Q_s^{-1}，由式(5.1.38)和式(5.1.40)及相应的量可求出 B，由式(5.1.40)可求出相应的振幅值,改变应变振幅,测内耗. 画出内耗振幅图(Q^{-1}-ε_0 图).

由式(5.1.55)知

$$\ln Q_H^{-1}\varepsilon_0=A-B/\varepsilon_0,$$

即 $\ln Q_H^{-1}\varepsilon_0$ 对 $1/\varepsilon_0$ 作图应为直线关系，一般称为 G-L 图. 根据式(5.1.55)知，G-L 图的斜率正比于 $1/L_C$.

3. 将试样在 240℃ 时效不同时间，分别测出 G-L 图，由 G-L 图斜率的变化来验证 Cottrell-Bilby 关系

$$1/L_C=n=An_0\rho t^{2/3}.$$

实验课内学时 24～28 小时.

(沈惠敏执笔)

实验 12　用深能级瞬态谱测量硅的电子辐照缺陷

(复旦大学物理系)

实验目的:

1. 掌握深能级瞬态谱的测试原理.

2. 学会用深能级瞬态谱测量深能级中心的能级位置、浓度及俘获截面等参数.

3. 了解 1MeV 电子辐照在硅中产生缺陷的电学性质.

仪器和材料:

NJ. M. DLTS 深能级瞬态谱仪(或其它类型的深能级瞬态谱仪均可以)、示波器、数字电压表、X-Y 记录仪、低温样品架、硅的 p-n 结(包括未经电子辐照和经过电子辐照的二种样品).

实验内容:

1. 仪器预热半小时,同时阅读深能级瞬态谱的操作规程和熟悉仪器的使用方法.

2. 测量样品的深能级瞬态谱

(1) 样品为硅 n^+np^+ 结或 p^+pn^+ 结,电阻率为 $40\sim70\Omega\cdot cm$, 电子辐照的能量为 1MeV, 剂量为 $10^{13}\sim10^{14}/cm^2$. 用万用电表检查待测样品的正反向特性, 观察未经过 1MeV 电子辐照和经过辐照的二种样品有何区别.

(2) 调节深能级瞬态谱仪,使处于工作状态, 然后测量经过 1MeV 电子辐照样品的室温电容 C 随偏压 V 变化的 C-V 曲线,由此求出浅施主(或受主)杂质的浓度.

(3) 将该样品冷至 77K 后,使样品逐渐脱离液氮面, 则样品温度将由 77K 自然上升到室温左右,整个升温过程控制在一小时左右,同时在记录仪上记出样品的深能级瞬态谱.

(4) 测量未经辐照样品的深能级瞬态谱

未经辐照的样品中要求不存在深能级中心,这时测得的深能级瞬态谱为一直线,或者亦可以存在一个极小的深能级瞬态谱峰. 但若在制备 p-n 结样品时,由于降温不适当,使样品内产生淬火缺陷,则将测得相应的较大的深能级瞬态谱峰. 用万用电表检查这种样品的正反向特性时,发现是正常的, 但用它作电子辐照的缺陷研究是不合适的. 从已发表的工作中可知经过 1MeV 电子辐照的样品中存在的主要缺陷为: 氧空位(O-V)和二种不同带电状态的双空位$(V\text{-}V)^-$和$(V\text{-}V)^=$,还可能存在一、二种其它缺陷. 对照测得的二张深能级瞬态谱,可以清楚地看出由于电子辐照产生的许多缺陷,这时再分别测出各缺陷的能级位置、浓度及俘获截面,与已发表的数据对照,即可知道每一缺陷的结构情况.

3. 电子辐照缺陷的电学性质

电子辐照产生的缺陷为深能级中心,深能级中心的电学性质主要是能级位置、浓度及俘获截面等, 这些均可用深能级瞬态谱测得. 深能级中心的浓度可由谱峰的高度求得. 在测量能级位置

时，需测出一组发射率 e 与温度 T 的数据，然后作 $\ln\frac{e}{T^2}$-$\frac{1}{T}$ 图，可求出能级位置 (E_c-E_T) 或 (E_T-E_v). 在测量俘获截面时，需测出一组谱峰高度 $S(T_n)$ 随注入脉冲宽度 T_n 变化的数据，然后作 $\ln\left[1-\frac{S(T_n)}{S(\infty)}\right]$-$T_n$ 图，可求出俘获截面.

已发表的 1MeV 电子辐照硅的缺陷的电学性质：

氧空位(O-V)，$E_c-0.17$eV，$\sigma_n=1.0\times10^{-14}cm^2$;

双空位$(V-V)^=$，$E_c-0.23$eV，$\sigma_n=2.0\times10^{-16}cm^2$;

双空位$(V-V)^-$，$E_c-0.41$eV，$\sigma_n=4.0\times10^{-15}cm^2$.

实验课内学时：12 小时.

（孙恒慧执笔）

实验 13 用准静态技术测量硅-二氧化硅界面态

（复旦大学物理系）

实验目的：

1. 掌握用准静态技术测量硅-二氧化硅界面态密度的原理.

2. 测量和计算硅-二氧化硅界面态密度在硅禁带中的能量分布.

3. 学会用微处理机进行数据处理.

仪器和材料：

超低频信号发生器、微电流计、高频 C-V 特性测试仪、X-Y 记录仪、样品屏蔽盒、硅 MOS 电容、微处理机.

实验内容：

1. 了解制备 MOS 电容的工艺过程

MOS 电容的衬底材料为 10Ω·cm 左右的 P 型硅片，晶向(100)，硅片的正面抛光，背面磨毛，热氧化层的厚度在 0.1～0.2μm 左右，热氧化后还进行磷处理和氮气退火以降低界面态. 用氢氟酸溶液除去硅片背面的氧化层后，在背面蒸金制作欧姆接触电极，在正面通过掩膜版蒸铝制作栅电极(直径 $\phi\approx500\mu m$)，即成 MOS 电容.

用于准静态技术的 MOS 电容，它的漏电流需小于 1×10^{-13}A(外加电压为 10～15V)，界面态密度需小于 $10^{12}/cm^2\cdot eV$.

2. 仪器预热半小时，并熟悉所用仪器的操作规程.

3. 测试 MOS 电容的准静态及高频 C-V 曲线. 测量准静态 C-V 曲线时，对本实验的样品而言，电压扫描速率取 50～100mV/s 时已达到准静态条件. 高频 C-V 特性测试仪的信号频率为 1MHz，能测量的最大电容为 200pF.

4. 数据处理

(1) 用三种不同方法计算积分常数，并对结果进行分析讨论.

(2) 积分常数确定后，可求出表面势 ψ_s 与外加栅电压 V 的关系曲线.

(3) 由准静态及高频 C-V 曲线求出硅-二氧化硅界面态密度 N_{ss} 在硅禁带中的能量分布.

(4) 如有微处理机，则用它来进行数据处理较方便. 编制程序后，先在准静态和高频 C-V 曲线上读出数据，再将数据输入微处理机进行处理，最后可以得到 ψ_s-V 及 N_{ss}-ψ_s 两条曲线.

实验课内学时： 6 小时

实验 14　$LiNbo_3$ 晶体的红外光谱和喇曼光谱测定

(南开大学物理系)

实验目的:

1. 了解红外光谱仪和喇曼光谱仪的基本操作方法.

2. 学习应用 K-K 关系处理红外反射光谱数据，以获得振子振动频率及反常色散区光学常数的方法.

3. 学习选择几何配置获得单轴晶体喇曼光谱的方法，了解分析喇曼谱图和认定各种振动模的方法.

仪器和试样:

170SX 傅里叶变换红外光谱仪，反射附件(入射角小于 10°)，KRS-5(5000～250cm^{-1})和聚乙烯(500～10cm^{-1})偏振片.

WFL-1 喇曼分光光度计或 SPEX-1403 双单色仪组装的喇曼分光光度计.

试样为 x-y-z 切割和 45° 切割的 $LiNbO_3$ 单晶.

实验内容:

1. $LiNbO_3$ 晶体在反常色散区光学常数的测定

(1) 测量 $LiNbO_3$ 的反射光谱

根据谱仪的操作规程开机. 用计算机进行控制、数据处理和计算.

插入反射附件和偏振附件，样品放在反射附件上，让入射光近似垂直入射到晶体的 xy 面，分别分段测 A_1 和 E 模在 2100～100cm^{-1} 波段内的反射光谱. 取下样品换上铝反射镜进行同样的测量. 再换回样品重测一次. 因 FT-IR 为单光路的，所测的反射率以铝镜的为参考，用计算机处理反射率数据，并取两次测录的平均值.

(2) 求光学常数及振子振动频率

应用 K-K 关系的积分形式，调用存储于磁盘中的反射数据，计算出 A_1 和 E 模的相位谱. 进而计算出折射系数 $n(\nu)$、消光系数 $k(\nu)$、介电常数实部 $\varepsilon_r(\nu)$ 和虚部 $\varepsilon_i(\nu)$ 及复介电常数倒数的虚部 $(1/\varepsilon(\nu))_i$ 等光学常数的谱图.

根据 $\varepsilon_i(\nu)$ 和 $(1/\varepsilon(\nu))_i$ 谱图的峰值位置及 $\varepsilon_r(\nu)$ 谱图的高频值，确定 $LiNbO_3$ 的 9 个 E 模和 2 个 A_1 横模频率 ω_T、纵频率 ω_L 及高频介电常数 ε_∞. 由这些值计算相应的振子强度 S_i 及静态介电常数 ε_s.

根据谱图及所计算出的振子强度讨论振子间的相互耦合作用.

2. 测 $LiNbO_3$ 晶体的喇曼光谱

(1) 根据 Loudon 推导的单轴晶体的喇曼散射效率公式，考虑为得到 $LiNbO_3$ 晶体的各种

振动模(非常声子 A_1(TO)、A_1(LO)、E(TO)和E(LO)；寻常声子E(TO))的频率，必须测得哪几种几何配置下的喇曼光谱

(2) 测量 $LiNbO_3$ 晶体的喇曼光谱．根据操作规程开机．按照选定的几何配置将晶体正确放置在样品台上，使得配置中的入射波矢和散射波矢方向与晶体的相应主轴方向一致；然后通过在样品前的入射光路上加或不加1/2波片，以及调整入射狭缝前的检偏器的偏振方向，使入射光和散射光的偏振方向与选定的几何配置方向相一致．选择适当的入射、出射和中间狭缝的宽度，放大器增益，扫描速度和纸速，使在扫描频率范围内谱线强度适当．测量相应几何配置下的喇曼光谱．

(3) 根据得到的谱图，求出 $LiNbO_3$ 晶体的各种振动模的频率．由于 $LiNbO_3$ 晶体的 A_1 和E模既是喇曼活性又是红外活性的，因此可将测得的喇曼光谱和红外光谱谱图结合起来分析，从而更加确切地认定 $LiNbO_3$ 晶体的各种振动模的频率．

实验课内学时 24～28小时

实验 15　掺杂半导体发光谱实验

(北京师大物理系)

实验目的:

1. 熟悉光致发光谱实验技术和杂质能级测定方法,做出定量的结果.

2. 由测定 n-型 GaP 样品的发光谱(77k),确定掺杂的元素(S 和 Te 两种元素之一).

3. 测定 $Al_xGa_{1-x}As$(或者 $GaAs_{1-x}P_x$)样品的 x 值.

仪器和样品:

包括液 N_2 恒温器的一套光致光谱装置.

事先准备好掺 S 和掺 Te 的 n-型 GaP 样品若干块,标明样品号,不标杂质,学生任选.

掺 Sn(n-型)或掺 Ge(P-型)的 $Al_xGa_{1-x}As$样品若干块, 其 x 值各不相同, 由学生任意选择.

实验内容:

1. 光致发光谱装置的校准(时间不够由教师做)

(1) 用标准灯(汞灯或钠灯)对单色仪的读数进行波长的标定,以便光谱测量时取读数.

(2) 用标准钨带灯做光源,对实际测量用的整个装置系统做光谱响应曲线,根据钨带灯的标准温度曲线进行校正,为实测发光谱取峰值时校正用.

2. n-型 GaP 样品掺杂元素的确定

(1) 将选好的样品粘在低温恒温器的样品架上,做好电源、光源、液氮等开始测量前的工作,并检查各部件是否工作正常.

(2) 当 Ar^+激光器激发后,调整光路系统,确认已避开光源的光束, 而把样品发光光束聚焦在单色仪的入射缝上.

(3) 把单色仪调到发光峰巅位置,调整锁相放大器和记录仪的灵敏度,使记录笔恰好指示满刻度,同时做好时间常数的选择,使光谱线比较光滑, 而又不失其细节. 因此可能要反复试做若干次,才能达到满意的效果.

(4) 在进行发光谱记录时,若发光谱线和光源谱线有某些部分重迭时, 可做光源的光谱图,用来校正实测发光谱. 在记录纸上注意标明记录仪打点位置相应的单色仪读数.

(5) 对校正过的发光谱取峰值读数,并换算成能量 $h\nu$,根据已知资料确定掺杂元素.

(附注: GaP 能隙 $E_g=2.318$eV,(77k),S 的电离能为 104.1meV;Te 的电离能为 89.8meV.)

3. $Al_xGa_{1-x}As$ 样品的 x 值测定

(1) 将待测样品粘在样品架上(同 2. (1)), 若测量两块以上样品时, 要记录放置样品的顺序,和样品的形状,以免混淆样品编号.

(2) 重复2.(2)、(3)、(4),读取和计算发光峰数值.

(3) 由于化合物半导体材料的施主(或受主)的结合能随该合金系统的组分而变化，根据该变化的线性关系,则可从 PL 谱中测出的带边峰能量测定 x 值.

实验课内学时: 16 小时.

注:1. $Al_xGa_{1-x}As$ 样品掺 Sn 或掺 Ge 的带边峰能量 E 与 x 值的关系如下(单位 eV):

$$E=1.48+1.33x \quad (受主峰);$$

$$E=1.51+1.53x \quad (施主峰).$$

2. 不用 PL 谱也可用 CL 谱或 EL 谱都能进行同样的测定实验.

(林振金、杨锡震执笔)

实验 16　铌酸锂和铜的核磁共振实验

（南开大学物理系）

I. 铌酸锂单晶中 ^{7}Li 核磁共振谱的观测

实验目的:

1. 熟悉连续波宽谱核磁共振波谱仪的常规使用.
2. 了解存在电四极矩作用时,核磁共振波谱的分裂情况.
3. 掌握利用调制边带信号标定线宽及线移的方法.
4. 测定电四极矩耦合常数.

仪器和材料:

日本 JEOL 公司 4H-100 核磁共振仪,本实验使用其宽谱附件及 25MHz 探头(探头为射频电桥式). 也可以使用自己组装的宽谱核磁共振仪(见下一实验说明).

铌酸锂($LiNbO_3$)单晶样品.

实验内容:

1. 单晶样品的定向安置

铌酸锂单晶为 $\phi5\times15$mm 的圆柱状,圆柱母线与晶体的 z 轴(即 c 轴)垂直.样品粘牢在玻璃棒上,插入核磁共振探头的样品线圈内,玻璃棒固定在一个旋转架上,使晶体 z 轴可以和磁场方向成任意角度,其角度可由旋转架的刻度读出.

2. ^{7}Li 核磁共振谱线的记录

将射频电桥调整好.先在大调场条件下从示波器中观察锂核吸收信号,然后减小调制幅度变成小调场状态,打开记录仪即可描绘锂核的吸收信号微分曲线.要得到满意的曲线,需适当选择射频场强、调制幅度、锁相放大器的参考信号相位、锁相放大器的滤波时间常数等条件.如果寻找信号有困难,可先观测液体样品中的锂核信号(例如 LiCl 水溶液中的锂),然后再换成铌酸锂样品.

在晶体 z 轴与磁场夹角不同的情况下分别记录锂核的谱图. 至少做夹角 θ 为 0°, 90° 和 54°44′ 时锂核的三张谱图. 夹角为 54°44′ 时,锂核谱线不分裂, 信号最强. 其它角度下, 谱线分裂为三条. 夹角为 0° 和 90° 时, 谱线裂距两次出现极大值.

3. 测量电四极矩耦合常数和线宽

样品换用 LiCl 水溶液, 适当减小磁场调制幅度. 在另一组磁场调制线圈加上频率为 1.65 kHz 的音频调制电流并逐渐加大调制幅度至产生明显的边带信号为止(原来调好的小调场调制电流幅度保持不变). 打开记录仪记录下 LiCl 水溶液中锂核的带有边带信号的吸收信号微分曲线. 边带信号之间距离为 0.1mT. 根据边带信号可以测定前面记录的铌酸锂单晶中 ^{7}Li 核磁共振谱线宽度及电四极矩分裂的裂距.

^7Li 核自旋 $I=\frac{3}{2}$，其电四极矩分裂谱为一条中心线两条伴线．铌酸锂单晶属三角晶系，其 z 轴为三次对称轴，因此晶场非对称参数 $\eta=0$．从记录的谱图测出伴线到中心线的裂距，根据原理部分公式(9.1.53)可以算出电四极矩耦合常数(按习惯换算成以频率为单位)．

II．金属铜 Cu 核磁共振奈特线移位的测定

实验目的：

1．熟悉连续波宽谱核磁共振仪的常规使用．

2．测定金属铜的奈特线移常数．

仪器和材料：

自己组装的宽谱核磁共振仪：电磁铁磁极面直径 ϕ200mm，极矩 30mm，磁通密度 0～1.2 T 连续可调(上海先锋电机厂造)；核磁共振探测器采用弱振荡器(电路见原理部分)；锁相放大器为美国 PAR 公司 128 A 型(别的型号的锁相放大器亦可)．仪器框图见原理部分图 9.1.7．

核磁测场仪：自制，亦采用弱振荡器式(电路见原理部分)．测场仪用来测量电磁铁的磁通密度．使用的样品为溶有适量顺磁离子的水(例如 $FeCl_3$ 的水浓液)．

样品：200 目铜粉，纯度 99.5%．

实验内容：

由于金属的趋肤效应，必须采用粉末样品．铜粉表面有氧化层，不必再加石腊或矿物油绝缘，可以直接把铜粉装入样品管使用．

将弱振荡器频率调到约 11MHz，磁通密度调到约 1T．如果弱振荡器调整得好，可以用 50Hz 大调场方式在示波器上看到铜核的吸收信号．然后改成音频小调场方式(例如可采用 80 Hz，避开市电干扰)，适当选取调场幅度，锁相放大器参考信号相位，滤波时间常数等条件，即可在记录仪上记下铜核的吸收信号微分曲线．采用磁场扫描或频率扫描皆可．同时用核磁测场仪测量磁通密度．若采用扫频方式，只需测出磁通密度的固定值，而在记录的谱图上标出频率变化的不同值．若采用扫场方式，则可在扫场过程中，将测场仪的频率设定于不同的若干个值，待测场仪指示质子精确共振时用人工记录方式或自动记录方式将磁通密度的相应值标记在谱图上

测定奈特移位的标准样品采用氯化亚铜(Cu_2Cl_2)粉末，为提高信噪比，最好将氯化亚铜粉末在样品管中压紧．可以分别记录金属铜粉和氯化亚铜中铜核的信号，也可以将两种样品装入一个样品管(混合或分段装入皆可)，同时将两种信号记录在一张谱图上．

注意铜有两种天然同位素 ^{63}Cu 和 ^{65}Cu，其天然丰度分别为 69% 和 31%，铜粉和氯化亚铜中都可以观察到两种同位素的信号．

根据记录的谱图、由核磁测场仪读出的磁通密度和频率计测得的共振频率值，可以分别计算 ^{63}Cu 和 ^{65}Cu 的奈特移位常数 K：

$$K=\frac{\Delta\nu}{\nu_0}=-\frac{\Delta H}{H_0}.$$

实验课内学时：两个实验(I 和 II)共计 16 小时．

(周达明执笔)

实验17　测定方解石中Mn^{2+}离子的顺磁共振谱

（吉林大学物理系）

实验目的：

1. 熟悉电子顺磁共振谱仪的常规操作.

2. 熟悉方解石单晶的定向方法.

3. 观察天然方解石中Mn^{2+}离子顺磁共振谱的精细和超精细结构.

4. 实验测定天然方解石中Mn^{2+}离子的自旋哈密顿参数.

仪器和材料：

西德Bruker公司的ER-200D电子顺磁谱仪.

天然方解石($CaCO_3$)单晶.

实验内容：

1. 方解石单晶定向

(1) 取一小块自然解理的斜六面体方解石单晶，将其在垂直于光轴的方向上，磨一平面(P)而呈三角锥形状.

(2) 利用光杠杆原理校验平面(P)是否与光轴垂直. 方法是将样品以其(P)面接触一固定平台，再向三角锥形样品的侧面投射一束平行光(太阳光或激光)，然后使样品在平台上原地转120°或240°，分别检查反射光线落在屏上的光点是否与最初的光点位置重合. 如不重合应继续仔细研磨和校正平面(P)的方向，使光点位置尽量重合，以保证平面(P)与光轴间夹角为90°.

(3) 将磨好的样品粘在一个聚四氟乙烯样品杆上，样品杆直径约4mm，在其末端削出一与杆轴平行的平面(Q)，仔细加工平面(Q)，使之过样品杆轴线且与样品杆轴线严格平行. 实验中样品杆处于微波谐振腔中与外磁场保持垂直，可以绕杆轴转动360°，从而使磁场与晶轴之间的夹角θ可以取0°到360°间任何值.

2. 记录顺磁共振谱

(1) 将粘好样品的样品杆固定在转角装置上，然后装入TE_{01n}圆形宽孔腔中.

(2) 在波谱仪的时基显示器上观察速调管的工作模和微波谐振腔的"dip"，调节有关旋钮，使模的"dip"处在时基显示器的中心，且使其底部尽量接近模的基线. 这表明速调管的频率与微波谐振腔的谐振频率相同，且微波腔工作在接近临界耦合状态.

(3) 开通参考臂，调节谐振腔的耦合度，使其处在临界耦合状态.

(4) 用试验的方法设置合适的微波功率、中心磁场，扫场宽度，扫场时间，调制幅度和接收机的增益、相位及时间常数，以期得到信噪比高、分辨率好的谱图. 记录$\theta=0°$和$\theta=90°$两张谱图.

3. 谱线辨认和标定

由于 Mn^{2+} 离子的 $S=5/2$, $I=5/2$,因而共有 $(2S+1)(2I+1)=36$ 个能级，满足选择定则 $\Delta M=\pm 1, \Delta m=0$ 的跃迁共 30 个，当 $\theta=0°$ 时,30 条谱线有最大限度的分裂. 当 $\theta=90°$ 时，则有相当的叠置. 又由于各组精细结构其积分相对强度之比为 5:8:9:8:5，而同属于一个精细结构分量的各个超精细线彼此强度相等,可按强度比把叠置的谱线分开,并用 NMR 高斯计和内插法标定出每条谱线的位置(磁场值).

4. 利用测得的数据和文献[1]给出的公式,计算自旋哈密顿参数: $A, B, D, d, g_{\perp}, g_{\parallel}$.

实验课内学时: 24～28 小时.

(徐玉书执笔)

实验 18　超导磁体的闭合运行及其时间稳定度测定

（北京大学物理系）

实验目的：

1. 了解低温液体的使用.
2. 掌握有超导开关的超导磁体的闭合运行操作和过程分析.
3. 观察超导材料的一些临界特性.
4. 测定超导磁体闭合运行时的时间稳定度.

装置和材料：

1. 低温容器：包括液氮液氦容器各一个.
2. 超导磁体：由 ϕ0.4mm 的涂化铌钛超导线绕成内径 $2a_1=6.2$cm，外径 $2a_2=12.1$cm 及高 $2b=6.0$cm 的简单螺线管形磁体，层间用经过阳极氧化的高纯铝箔绝缘，该磁体的电感 $L=4$H，磁体系数 $B_0/I=0.0983$ T/A，按上述磁体几何参数用叠加法计算出超导磁体端部外场的分布.
3. 超导开关.
4. 超导球：在乒乓球外面均匀地镀一层纯铅，总重约 4.5g（铅的临界温度 $T_c=7.2$K）.

实验内容：

1. 容器需抽空处理，磁体液氮预冷，准备输入液氦.
2. 用四引线方法测定开关材料——铌钛线的临界电流.
3. 观察超导开关的转变特性，估计出当开关通以不同电流时，造成开关转变的合适的加热功率.
4. 实验测出励磁电流与超导球悬浮高度间的关系，并绘出磁体的 B-z 曲线.
5. 用 X-Y 函数记录仪绘出磁体的励磁和闭合过程中的 I-V 曲线，并分析电流在开关和磁体中的分配变化情况.
6. 磁体闭合运行后，立即记录超导球在液氦中悬浮高度随时间的变化并作出 B-t 图.
7. 根据 $B_t=B_0\left(1-\dfrac{R}{L}t\right)$求出接头电阻 R 及磁体的时间稳定度 $\dot{H}/H$.

实验课内学时：8 小时.

（李传义执笔）

实验 19　约瑟夫森效应的观测

（北京大学物理系）

实验目的：

1. 观测直流约瑟夫森效应和交流约瑟夫森效应.

2. 测量超导体的能隙电压及在超导隧道结中的光速.

3. 粗略测量基本物理常数 $2e/h$ 和磁通量子 Φ_0

装置和仪器：

1. 低温容器系统一套，内装有 $Pb\text{-}PbO_x\text{-}Pb$ 谐振型 Josephson 隧道结 4 个.

2. 微波系统：本实验使用 3cm 波段的微波仪器和元件，为提高微波频率的稳定度，附加了一个 XW4 微波稳频器，用 TR3189B 型数字式频率计测量频率，室温微波系统与低温容器系统之间用一根软波导连接.

3. 偏置及显示系统：本实验使用自己装配的直流偏置电流源和交流偏置电流源，它们既可单独使用亦可联合使用. 显示和记录用 SBR-1 二线示波器和 X-Y 函数记录仪.

实验内容：

1. 使用直流偏置电流源和 X-Y 记录仪记录约瑟夫森结的直流 I-V 特性，并根据特性曲线测出临界电流 I_c、能隙电压 $2\Delta/e$ 和结正常电阻 R_n.

2. 用交流偏置电流源和示波器显示约瑟夫森的 I-V 特性曲线.

3. 注入微波. 调节微波频率，使示波器屏幕上显示出微波感应台阶，保持适当的微波功率，仔细调节微波频率找到约瑟夫森结的谐振频率 f.

4. 保持频率不变，增加微波功率并同时加交流偏置和直流偏置，在示波器屏幕上观测到一组清晰的微波感应台阶，读出最高台阶的高度 ΔI_n. 再减小交流偏置的幅度直至零，在结电压直接输出端测量该微波感应台阶的电压 V_n.

5. 实验中测得的谐振频率 f 和结输出电压 V_n 代入公式 $2e/h=n\cdot\frac{f}{V_n}$ 中计算出 $2e/h$（n 为台阶号数），利用 $\phi_0=\frac{h}{2e}$ 又可给出磁通量子 ϕ_0 的数值.

6. 在显微镜下测量约瑟夫森隧道结的长度 L 值，把实验测得的谐振频率 f 代入 $\bar{c}=2Lf$ 中即可算出超导隧道结谐振腔内的 $\bar{c}$.

实验课内学时： 8 小时.

（李传义执笔）

实验20 穆斯堡尔谱仪实验

（清华大学现代应用物理系）

实验目的：

1. 了解穆斯堡尔谱仪的工作原理，掌握多道分析器(MCA)在脉冲高度分析(PHA)和多路定标(MCS)方式下工作的一般操作步骤，同时熟悉放射性物质的安全操作规程。

2. 由待测的粉末状样品制备穆斯堡尔谱测量所用的吸收体样品。

3. 测量几个典型样品的穆斯堡尔谱。

4. 对谱仪进行速度标定，计算样品谱的超精细参量。

仪器和材料：

一台FH-1918型微机多道-穆斯堡尔谱仪(北京核仪器厂制造)；一个约10mci的 $^{57}C_0(Rh)$ 放射源；光学天平一台；玛瑙研钵一付；25μm厚的α-Fe、不锈钢薄片各一块($20\times20mm^2$)；$FeSO_4\cdot7H_2O$ 及 $\alpha\text{-}Fe_2O_3$ 粉末。

实验内容：

1. 制备样品

(1) 根据每平方厘米应含约15mg Fe的要求，计算制备一个 ϕ15mm 的样品，$FeSO_4\cdot7H_2O$ 和 $\alpha\text{-}Fe_2O_3$ 各需多少。

(2) 用干净的塑料小匙取出若干克的 $FeSO_4\cdot7H_2O$ 放入干净的玛瑙研钵中，研细后，在天平上称出制备穆斯堡尔谱试样所需的 $FeSO_4\cdot7H_2O$ 粉末(实验时可比计算值适当增加些)。

(3) 将宽20mm(宽些更好)的涤纶胶带取下长度约7～8 cm的一段，有胶的一面朝上，平放于一干净的玻璃板上(胶带可用另外的窄条胶带固定于玻璃板上)．用3cm见方的滤纸，中间挖一 ϕ15mm 的洞罩于那胶带上(但不要被粘住)，然后将称出的 $FeSO_4\cdot7H_2O$ 粉末均匀撒在这 ϕ15mm 的面积上，撤去滤纸，用大小相同的一段胶带与载样品的胶带对粘起来，压紧，特别是边缘．制样即告完成(如有制样模具，可将称出的 $FeSO_4\cdot7H_2O$ 与可溶性淀粉均匀混合，利用模具静压成型)．

2. 测量 $^{57}C_o(Rn)$ 源的能谱

(1) 首先了解源操作注意事项，然后将源安装在穆斯堡尔谱仪振子可前后运动的中轴杆之顶端．

(2) 按仪器操作说明开机，使仪器工作于PHA方式．

(3) 小心地调整探测器的高压电源和放大器的放大倍数，使能谱有较好的能量分辨率．

(4) 用单道分析器(或其它手段)选出14.4keV γ射线所引起的信号．

3. 测量所准备的样品的穆斯堡尔谱．

(1) 将谱仪置于 MCS 方式，调整振子速度范围约在 ±10mm/s，然后固定.

(2) 依次测量 α-Fe、不锈钢、$FeSO_4 \cdot 7H_2O$(有时间可测 α-Fe_2O_3)的穆斯堡尔谱，将谱数据输出.

4. 谱数据的初步处理

(1) 由 α-Fe 谱计算谱仪每道速度增量、"零点"位置.

(2) 计算不锈钢、$FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 等的穆斯堡尔超精细参量.

5. 有条件可熟悉一下背散射探测器的工作原理和测谱与透射法不同之处.

实验课内学时：24～28 小时.

(张秀芳执笔)

实验21　高压下水的结晶和融化过程的直接观察

（吉林大学物理系）

实验目的：

1．熟悉金刚石对顶砧压机的操作技术．

2．掌握红宝石荧光法测定超高压力的方法．

3．了解压力对水的结晶和融化过程的影响．

仪器和材料：

1．仪器设备

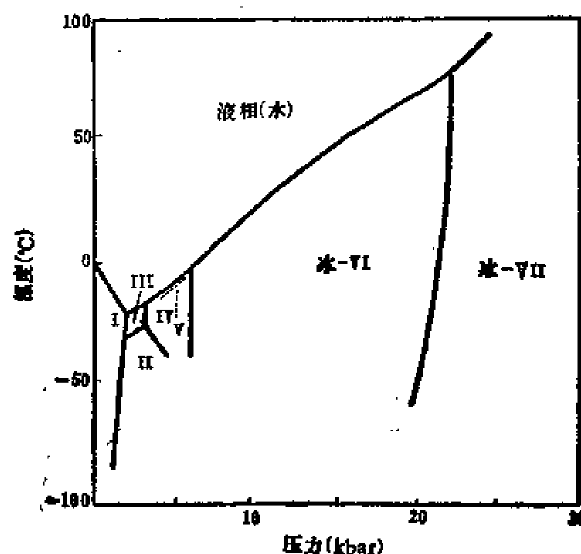
（1）金刚石对顶砧压机；

（2）双筒长焦距物镜显微镜；

（3）荧光光谱测压系统（包括改装立式金相显微镜、He-Cd激光光源、25cm单色仪、光电倍增管、光子计数器、X-Y记录仪等）．

2．材料

水、AgI、红宝石微粉、不锈钢薄片等．样品为蒸馏水，它的高压相图如附图1所示．本实验以水的冰-VI相的生长为例进行研究．由相图可知，在室温下对水加压时，首先观察到体积缩小的现象；当压力增大到9 kbar时迅速变成由冰-VI相的微小晶粒组成的冰块．继续加压到22 kbar时变成冰-VII相．一般固-固相转变的情况下，获得单晶体比较困难，但在固、液相共存的温度和压力条件下容易生长出单晶体，压力达到或者超过凝固点时析出晶体．只要小心地控制压



附图：　H_2O的高压相图

力条件，就能观察到压力作用下晶体的长大和消失的过程．当我们在形成冰-VI晶体的压力状态下缓慢降压时，因为融点降低，冰-VI开始融化，而且晶粒数目也变少，这时如果压力保持不变，就能观察到微小颗粒的晶体被融化而较大颗粒的晶体变大的现象——奥斯特瓦尔德-莱普宁现象．再继续缓慢降压时，每个晶粒都被融化、变小并逐步变成球状．当只剩下一个晶粒时，立即升压(但不要升得太快!)就能观察到很整齐的冰-VI单晶体界面生长的状态．压力升到22kbar附近可观察到冰-VI转变成冰-VII．冰-VII晶体属立方晶系，而冰-VI属四方晶系，具有光学各向异性特点．因此，用偏光很容易鉴别．

实验内容、方法与步骤：

1．内容

(1) 金刚石对顶砧压机上的金属垫片高压腔内装满液体或者固体时，分别测定高压腔内径向压力分布，并做比较．

(2) 室温下测定水的液->冰-VI及冰-VI->冰-VII的相变压力值．

(3) 显微镜下观察高压腔体内的冰-VI晶体随压力变化而长大和融化的过程．

2．方法与步骤

(1) 调整压机：在显微镜下用丙酮清洗好金刚石砧面，然后使上下两个砧面轻轻接触，沿X、Y方向轻微的移动摇床，使其两个砧面对中；其次改变上下两个摇床面的角度，经反复调整使牛顿干涉环消失时，则两个金刚石砧面平行．调整完毕后在金刚石砧面上放满AgI，装入压机轻轻加压，观察相变圆环的形状来检验压机调整是否良好．退下压机重新清洗金刚石砧面．

(2) 金属垫片的安装：把清洗好的垫片(一般在2mm厚的不锈钢片上打$\phi 0.2 \sim 0.3$mm的小孔)用真空泥等粘合，把泥粘到金刚石砧面上，轻轻推入活塞内让两个砧面接触后，沿X-Y方向轻轻移动垫片使其圆孔处于砧面的中心，然后装入压机轻轻加压使得在金属垫片上压出轻微的凹面，退出压机．

(3) 样品的组装：已安装好的垫片孔内，放入红宝石微粉，用注射器注入传压介质和样品(本实验中用水做传压介质和样品)小心而快速将它放入活塞环内并装上压机，封住样品．

(4) 传压介质为液态和固态时，分别测高压腔体内各个不同点上的红宝石荧光光谱线的波长，并计算压力．

(5) 测定水→冰-VI和冰-VI→冰-VII的相变压力．

(9) 轻轻改动压力细致观察冰-VI相的结晶和融化过程．

金刚石对顶砧压机的安装、调整及注意事项，红宝石测压原理，详见本书第十二章．

实验课内学时：课内16～18小时．

(崔硕景执笔)

实验22　高压激光喇曼光谱测量

（吉林大学物理系）

实验目的:

1. 学会使用喇曼光谱仪.

2. 掌握高压喇曼光谱的测量技术.

3. 了解分子晶体声子的压力效应和压力相变.

仪器和材料:

1. 仪器

(1) 显微镜,用以调整压机、装样品以及在观察压机中垫片孔的变化.

(2)金刚石微型对顶砧压机.

(3) 激光喇曼光谱仪,由四部分组成. ①激光光源. 氩离子激光器, 输出数条单色激光线,本实验采用 5145 Å 或 4880Å. 必须用干涉滤光片或前置单色仪滤掉多条由原子辐射的等离子线. ②喇曼单色仪. 是喇曼光谱仪的核心. 具备相对孔径大、聚光本领强; 分辨率高(可达 $0.2cm^{-1}$ 或更高); 抑制杂散光本领强(通常使用双单色仪以至三单色仪以提高抑制杂散光能力); 扫描精度高, 重复性好等特点. ③接收检测系统. 因喇曼散射信号较弱(是入射光的 10^{-6} 左右),探测元件多采用冷却的光电倍增管(本底低),用光子计数器接收信号,然后送至微机系统处理. 微机的另一功能是控制光谱仪运转. ④样品光路. 此为激光光源与单色仪耦合光路. 高压喇曼实验采用背向散射的方式激发和接收信号,背向散射的关键是使反射光沿原路返回,只接收喇曼信号,以提高信噪比.

2. 材料

$CHBr_3$、红宝石微粉. 样品为 $CHBr_3$,常压下是液体,其分子对称性为 C_{3v}, 经群论分析, 知道有六条喇曼线,分别属 A_1 和 E 对称类型. 当压力加至 3.3kbar 时,液体结晶为六方晶系,空间群为 $P6_3/m$ 的无序 α 相, 在分子内模数不变的情况有分子外模(晶格振动模)出现(低频区 $49cm^{-1}$ 处出现一新谱带). 分子内模的压力效应是随压力增加谱线红移. 继续加压到 8.8kbar 时,晶体外模突变,为四条喇曼谱带,分子内模继续红移,此时晶体的空间群为 $P\bar{1}$ 属三斜晶系,称为 β 相. 当加压到 9.5kbar 时晶体转变为 γ 相,光谱特点是外模数变为三条. 在 51～95kbar 范围内 β 相和 γ 相共存. γ 相为三角晶系, 空间群是 $P\bar{3}(C^1_{3i})$.

实验内容、方法与步骤:

1. 内容

(1) 在 0～10kbar 压力范围内测量 $CHBr_3$ 的高压喇曼光谱.

(2) 测量液-固态相转变和固态 α-β 相转变的相变压力.

(3) 如果时间允许，继续加压观察 $\beta \rightarrow \gamma$ 以及 β 与 γ 的混相过程。

2. 方法与步骤

(1) 调整压机，使上、下金刚石砧面严格平行(牛顿环消失)。

(2) 在下金刚石面上安装垫片，使其 0.2mm 的小孔与金刚石面对中。

(3) 在垫片孔中装入红宝石微粒。

((1)、(2)、(3)均在显微镜观察下进行。)

(4) 装好压机，一手微微上提压机圆筒，使上下金刚石间有微小狭缝，一手用注射器将样品推入金刚石周围，使样品渗入样品室(即垫片孔)内。然后迅速封紧压机。(注意：动作要迅速防止样品挥发。以封住压机防止挥发为限，不要加压过大，以免超过液固相转变压力。)

(5) 测量喇曼光谱和红宝石 R_1 线位置。

(9) 加压。在不同压力点测定光谱和 R_1 线位置。利用 1.328kbar/cm^{-1} 计算压力值。加压要控制摸索，不要过大，避免压力跨度大测不出相变压力。

压机的安装、调整见本书第十二章。喇曼光谱仪的使用见仪器说明书及操作规程。

实验课内学时：24～28 小时。

(赵永年执笔)

实验23　人造金刚石及其聚晶的高温高压合成

(吉林大学物理系)

实验目的:

1. 学会使用六面顶高压装置.

2. 初步掌握人造金刚石晶体及其聚晶体的高温高压合成工艺.

3. 学会应用高压相图,根据不同要求,设计适合的合成温-压工艺条件.

仪器和材料:

1. 仪器和设备

6×600/3600t DS-029A或B型六面顶高压装置;立式显微镜;TG-DTA差热分析仪;

金刚石强度计;聚晶磨耗比测试设备;

其他辅助设备.

2. 材料

(1) 合成金刚石晶体用:石墨片、触媒片、叶腊石块、导电片、钢圈、叶腊石柱塞等.

(2) 合成金刚石聚晶用:若干粒度等级不同的人造金刚石原料、粘结剂(如Ni、Si粉等)、叶腊石块、石墨加热炉、石墨片、导电片、钢圈、叶腊石柱塞等.

实验分容、方法与步骤:

1. 人造金刚石晶体的高压高温合成

(1) 先对触媒片、石墨片等进行清洁处理. 然后根据欲合成的金刚石品种,选择合适的组装方式,可以粗颗粒高强度金刚石为例,进行组装.

(2) 详细了解碳的高压相图,设计2～3种升温升压程序和温度、压力、时间条件, 以便进行比较.

(3) 认真阅读六面顶压机使用说明书,掌握操作规程,熟记注意事项.

(4) 用Bi、Tl、Ba或Pt(DMG)$_2$等压标点, 测定压力并进行高压下的高温测量(如时间不够,此内容可作为单独实验另行安排).

(5) 把组装块装入压机高压腔中,按予定诸合成方法进行合成.

(6) 取出合成块,用肉眼或手持放镜观察不同方案合成的合成块断口的差别.

(7) 将合成块进行酸、碱化学处理. 提纯出金刚石后,再进行观察比较不同合成工艺方案所得的金刚石产量、粒度、晶形、颜色等的区别.

(8) 对80$^{\#}$金刚石,用强度计和差热分析仪分别进行强度和抗氧化性能测试.

注意:① 在升温升压和保温保压时,精力要集中,注意监视仪表,仔细倾听压机声音, 以防爆炸发生;② 在进行强酸强碱化学处理时,严格按操作规程进行,注意安全.

2. 大颗粒人造金刚石聚晶的高温高压合成

(1) 设计和加工石墨加热炉. 上面合成人造金刚石晶体时，是依靠低电压大电流(达 2500～3000A)通过石墨片本身所产生热量加温的. 在合成聚晶时，需另行加工作石墨加热炉用的石墨柱，并在其中钻上具有所要求尺寸和几何形状的装料孔多个，以装原材料. 这种石墨柱既是加热炉又是聚晶成形模具.

(2) 用超声波发生器清洗包括加热部件在内的组装件.

(3) 按照设计配方，称出不同粒度的金刚石，粘结剂原料. 然后按要求进行均匀混料和真空加热清洁处理.

(4) 把原料填入装料孔、压实. 再按设计方案，进行组装.

(5) 将组装块放人六面顶高压腔中，开动机器，升压升温至所需条件保温保压 40～60 s，然后断电停止加热，最后卸压.

(6) 将合成块轻轻敲碎，取出其中的聚晶块，进行磨耗比和抗氧化温度测试.

金刚石的高温高压合成原理，详见本书第十二章.

实验课内学时：24～28 小时.

(苏文辉执笔)

名 词 索 引

（按汉语拼音顺序排列，后面的数字是章的序号）

C

畴	domain ,[illegible]
畴界	domain boundary ,5
触媒	catalyst ,12
传压介质	pressure transmitting media ,12
串列加速器	tandem accelerator ,11
磁场中的发光谱	photoluminescence in magnetic field ,8
磁超精细场	magnetic hyperfine field ,11
磁化强度	magnetization ,9
磁偶极相互作用	magnetic dipole interaction ,11
磁散射因数	magnetic scattering factor ,2
磁通变换器	flux transformer ,10
磁通量子	flux quantum ,10
磁透镜	magnetic lens ,3
磁旋比	magnetogyric ratio ,9

D

大质量支撑原理	principle of massive support ,12
单边突变结	single-side abrupt junction ,6
单道分析器	single channel analyzer ,11
倒易杆	reciprocal rod ,1
德拜-瓦勒因子	Debye-Waller factor ,4
等厚条纹	thickness fringe ,3
等倾条纹	tilting fringe ,3
低能电子衍射	LEED ,1
低能正电子束仪	apparatus for the low energy positron beam ,11
低温温度计	low temperature thermometer ,10
第二类超导体	type II superconductor ,10
电场梯度	electric field gradient ,11
电单极相互作用	electric monopole interactions ,11
电离截面	ionization cross-section ,3
电离损失峰	ionization loss peak ,3
电容-电压特性	capacitance-voltage characterization ,6
电四极相互作用	electric quadrupole interaction ,11
电压衬度	voltage contrast ,3
电致发光谱	electroluminescence (EL) ,8
电子发射率	electron emission rate ,6
电子沟道图样	electron channeling pattern (ECP) ,3
电子顺磁共振	electron paramagnetic resonance ,9
电子顺磁共振谱仪	electron paramagnetic resonance spectrometer, electron paramagnetic resonance spectroscope ,9
电子显微术	electron microscopy ,3

G

K

L

M

N

O

P

Q

R

S

T

W

X

Y

液体氦	liquid helium ,10
一级喇曼散射	first-order Ramam scattering ,7
异常透射貌相术	abnormal transmision topography ,2
阴极发光	cathode luminescence (CL) ,3
阴极荧光谱	cathodoluminescence (CL) ,8
应变	strain ,5
应力	stress ,5
荧光产率	fluorescence yield ,3
优先溅射	preferential sputtering ,1
有效寿命	effective lifetime ,6
余辉带	reststrahlen band ,7
原子散放长度	atomic scattering length ,2
约化径向分布函数	reduced radial distribution function ,2
约瑟夫森效应	Josephson effect ,10
运动学因子	kinematic factor ,11

Z

杂质原子定位	lattice location of impurities ,11
再构	reconstruction ,4
再结晶法	recrystallization method ,1
择优溅射	preferential sputtering ,4
真空蒸发	vacuum evaporation ,1
振子	vibrator ,[illegible]
振子模型	oscillator model ,7
蒸汽压	vapour pressure ,1
正电子热化	positron thermalization ,11
正电子湮没	positron annihilation ,11
正电子湮没寿命谱仪	lifetime spectrometer of positron annihilation ,11
质子荧光分析	proton induced X-ray emission (PIXE) ,11
质子增强	proton enhanced (PE) ,9
滞弹性	anelasticity ,5
中子径迹显微照相术	modified particle-tracking autoradiography ,12
中子衍射	neutron diffraction ,2
轴向沟道	axial channeling ,11
助熔剂法	flux growth method ,1
准晶态	quasi-crystalline state ,1
准晶态固体	quasi-crystalline solid ,2
准静水压	quasihydrostatic pressure ,12
准静态法	quasi-static technique ,6
紫外及可见光谱	UV/VIS spectra ,7
自然线宽	natural line width ,11